



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.
C10M 107/24 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년06월27일
(11) 등록번호 10-0733182
(24) 등록일자 2007년06월21일

(21) 출원번호	10-2003-7001066
(22) 출원일자	2003년01월24일
심사청구일자	2006년06월22일
번역문 제출일자	2003년01월24일
(86) 국제출원번호	PCT/JP2001/0063
국제출원일자	2001년07월23일

(65) 공개번호 10-2003-0020406
(43) 공개일자 2003년03월08일

(87) 국제공개번호 WO 2002/08366
국제공개일자 2002년01월31일

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프리스, 터키,

(30) 우선권주장	JP-P-2000-00224842	2000년07월26일	일본(JP)
	JP-P-2000-00224843	2000년07월26일	일본(JP)
	JP-P-2000-00239830	2000년08월08일	일본(JP)
	JP-P-2000-00252279	2000년08월23일	일본(JP)
	JP-P-2000-00252280	2000년08월23일	일본(JP)

(73) 특히 권자 이태미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 3쵸메 1반 1고

(72) 발명자 모가미 겐지
일본 지비캡 299-0107 이치하라시 아네사키카이 간 24반 치 4

야마자키 히로타카
일본 지바ケ 299-0205 소데가우라시 가미이즈미 1280번지

(74) 대리인 김창세

(56) 선행기술조사문현
평9-67589
평7-11278 EP803564

卷之三

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 냉동기용 유활유 및 이를 포함하는 냉동기용 작동유체조성물

제 1 항

본 발명은, 기저유로서, 폴리에스테르계 유도체 또는 폴리비닐 에테르계 유도체와 폴리카보네이트계 산소함유 화합물의 배합물을 포함하거나, 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 포함하거나, 또는 폴리에스테르계 유도체 또는 폴리비닐 에테르계 유도체와 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체의 배합물을 포함하고, 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 용매, 특히 디플루오로메탄에 대해 우수한 상용성을 나타내는 냉동기용 윤활유; 및 내마모성, 윤활성 및 안정성 등이 우수한 냉동기용 작동유체 조성물에 관한 것이다.

제 2 항

도 1

특허 청구의 범위

청구항 1.

기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm³/초의 동점도를 갖는 폴리비닐 에테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm³/초의 동점도를 갖는 폴리카보네이트계 산소함유 화합물을 포함하고, 이때 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매와 냉동기용 윤활유를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 함유되는 경우, 상기 혼합물의 저온측 상 분리 온도가 5°C 이하인 냉동기용 윤활유.

청구항 2.

기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm³/초의 동점도를 갖는 폴리에스테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm³/초의 동점도를 갖는 폴리카보네이트계 산소함유 화합물을 포함하고, 이때 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매와 냉동기용 윤활유를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 함유되는 경우, 상기 혼합물의 저온측 상 분리 온도가 10°C 이하인 냉동기용 윤활유.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

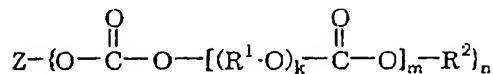
40°C에서 7 내지 200mm³/초의 동점도를 가지며, 40 이상의 점도 지수를 갖는 냉동기용 윤활유.

청구항 4.

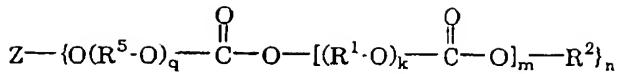
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리카보네이트계 산소함유 화합물이, 1분자중에 2개 이상의 카보네이트 결합을 갖는 폴리카보네이트로서 (i) 하기 화학식 I의 화합물 및 (ii) 하기 화학식 II의 화합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물인 냉동기용 윤활유:

화학식 I



화학식 II



상기 식들에서,

Z는 탄소수 1 내지 12개의 n가 알코올로부터 하이드록실 기를 제거하여 수득된 잔기이고;

R¹은 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고;

R²는 탄소수 1 내지 12개의 1가 탄화수소 기이거나 R⁴(O-R³)_p-(여기서, R⁴는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12개의 1가 탄화수소 기이고, R³은 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고, p는 1 내지 20의 정수이다)로 표시되는 에테르 결합을 갖는 기이고;

R⁵는 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고;

k는 1 내지 30의 정수이고;

m은 1 내지 50의 정수이고;

n은 1 내지 6의 정수이고;

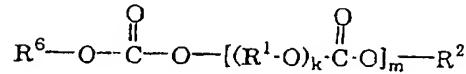
q는 1 내지 20의 정수이다.

청구항 5.

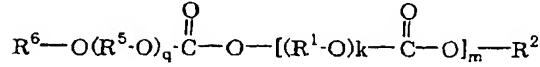
제 4 항에 있어서,

화학식 I의 화합물이 하기 화학식 I-a의 화합물이고/이거나 화학식 II의 화합물이 하기 화학식 II-a의 화합물인 냉동기용 윤활유:

화학식 I-a



화학식 II-a



상기 식들에서,

R¹, R², R⁵, k, m 및 q는 각각 제 4 항에서 정의한 바와 같고;

R⁶은 탄소수 1 내지 12개의 1가 알코올로부터 하이드록실 기를 제거하여 수득된 잔기이다.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

화학식 I-a 및 화학식 II-a중, R¹이 탄소수 2 내지 6개의 알킬렌 기인 냉동기용 윤활유.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

R¹이 에틸렌 기 또는 프로필렌 기인 냉동기용 윤활유.

청구항 8.

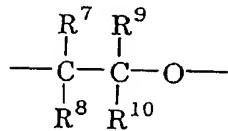
제 5 항에 있어서,

화학식 I-a 및 화학식 II-a중, R² 및/또는 R⁶이 각각 탄소수 1 내지 6개의 칙쇄 또는 분지쇄 알킬 기인 냉동기용 윤활유.

청구항 9.

기저유로서, 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 하기 화학식 III의 구성 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 주성분으로 포함하는, 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매에 대해 사용되는 냉동기용 윤활유:

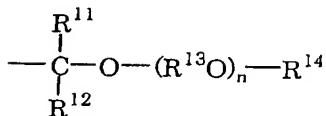
화학식 III



상기 식에서,

R⁷ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기 또는 하기 화학식 IV의 기이고, R⁷ 내지 R¹⁰중 하나 이상은 하기 화학식 IV의 기이다:

화학식 IV



[상기 식에서,

R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 20개의 1가 탄화수소 기 또는 탄소수 2 내지 20개의 알콕시알킬기이고;

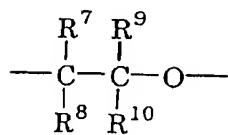
R¹³은 탄소수 2 내지 5개의 알킬렌 기, 치환기로서 알킬 기를 갖는 총 탄소수 2 내지 5개의 치환된 알킬렌 기, 또는 치환기로서 알콕시알킬 기를 갖는 총 탄소수 4 내지 10개의 치환된 알킬렌 기이고;

R^{14} 는 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기이고;
 n 은 0 내지 20의 정수이다].

청구항 10.

기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm²/초의 동점도를 갖는 폴리비닐 에테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 하기 화학식 III의 구성 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 포함하고, 이때 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매와 냉동기용 윤활유를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 함유되는 경우, 상기 혼합물의 저온측 상 분리 온도가 5°C 이하임을 특징으로 하는 냉동기용 윤활유:

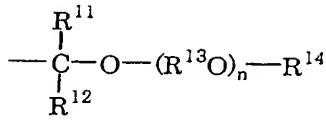
화학식 III



상기 식에서,

R^7 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기 또는 하기 화학식 IV의 기이고, R^7 내지 R^{10} 중 하나 이상은 하기 화학식 IV의 기이다:

화학식 IV



[상기] 식에서,

R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 20개의 1가 탄화수소 기 또는 탄소수 2 내지 20개의 알콕시알킬 기이고;

R^{13} 은 탄소수 2 내지 5개의 알킬렌 기, 치환기로서 알킬 기를 갖는 총 탄소수 2 내지 5개의 치환된 알킬렌 기, 또는 치환기로서 알콕시알킬 기를 갖는 총 탄소수 4 내지 10개의 치환된 알킬렌 기이고;

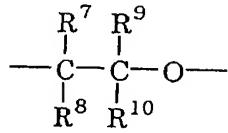
R^{14} 는 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기이고;
 n 은 0 내지 20의 정수이다].

청구항 11.

기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm²/초의 동점도를 갖는 폴리에스테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 하기 화학식 III의 구성 단위

를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 포함하고, 이때 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매와 냉동기용 윤활유를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 함유되는 경우, 상기 혼합물의 저온측 상 분리 온도가 10°C 이하임을 특징으로 하는 냉동기용 윤활유:

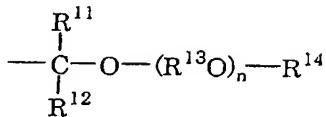
화학식 III



상기 식에서,

R^7 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기 또는 하기 화학식 IV의 기이고, R^7 내지 R^{10} 중 하나 이상은 하기 화학식 IV의 기이다:

화학식 IV



[상기 식에서,

R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 20개의 1가 탄화수소 기 또는 탄소수 2 내지 20개의 알콕시알킬 기이고;

R^{13} 은 탄소수 2 내지 5개의 알킬렌 기, 치환기로서 알킬 기를 갖는 총 탄소수 2 내지 5개의 치환된 알킬렌 기, 또는 치환기로서 알콕시알킬 기를 갖는 총 탄소수 4 내지 10개의 치환된 알킬렌 기이고;

R^{14} 는 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기이고;

n 은 0 내지 20의 정수이다].

청구항 12.

제 9 항 내지 제 11 항중 어느 한 항에 있어서,

40°C에서 7 내지 200mm/초의 동점도를 가지며, 40 이상의 점도 지수를 갖는 냉동기용 윤활유.

청구항 13.

제 1 항, 제 2 항, 제 9 항, 제 10 항 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

산 포착제를 추가로 포함하는 냉동기용 윤활유.

청구항 14.

제 1 항, 제 2 항, 제 9 항, 제 10 항 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

극압제, 유성제 및 산화방지제로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 냉동기용 윤활유.

청구항 15.

(A) 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매 및 (B) 제 1 항, 제 2 항, 제 9 항, 제 10 항 및 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 냉동기용 윤활유를 포함하는 냉동기용 작동유체 조성물.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

성분 (A)와 성분 (B)를 5:95 내지 99:1의 성분 (A) 대 성분 (B)의 중량비로 포함하는 냉동기용 작동유체 조성물.

청구항 17.

제 15 항에 있어서,

성분 (A)가 디플루오로메탄인 냉동기용 작동유체 조성물.

1. 발명의 기술 분야

본 발명은 냉동기용 윤활유 및 이를 포함하는 냉동기용 작동유체 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매, 특히 디플루오로메탄에 대해 우수한 상용성을 나타내는 냉동기용 윤활유에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 냉동기용 윤활유 및 냉매를 포함하는, 내마모성, 윤활성 및 안정성이 우수한 냉동기용 작동유체 조성물에 관한 것이다.

2. 배경 기술

일반적으로, 압축형 냉동기와 같은 냉동기는 압축기, 응축기, 팽창 기구(팽창 벨브 등), 증발기, 및 필요에 따라 건조기를 포함하며, 냉매와 윤활유의 혼합 유체가 밀폐된 시스템내에서 순환하는 구조를 갖는다. 이러한 압축형 냉동기에서는, 장치의 종류에 따라 조건이 상이할 수 있지만, 일반적으로 압축기내에서는 고온이고 냉각실내에서는 저온이기 때문에, 냉매와 윤활유가 넓은 온도 범위에 걸쳐 상 분리되지 않으면서 시스템을 순환하는 것이 요구된다.

일반적으로, 냉매와 윤활유 사이에는 저온측과 고온측의 2가지 상 분리 영역이 존재한다. 저온측 상 분리 영역의 최고 온도는 10°C 이하가 바람직하며, 5°C 이하가 더욱 바람직하고, 3°C 이하가 더더욱 바람직하며, 0°C 이하가 또한 더욱 바람직하고, -2°C 이하가 가장 바람직하다. 냉동기를 운행시키는 동안 상 분리가 일어나면, 장치의 수명 및 효율이 매우 불리한 영향을 받게 된다. 예를 들어, 압축기 부분에서 냉매와 윤활유의 상 분리가 일어나면, 가동부의 윤활성이 불량해지고 소부(燒付)가 발생에 따라 장치의 수명이 현저하게 단축된다. 증발기내에서 상 분리가 일어나면, 윤활유의 점도가 높아짐에 따라 열 교환기의 효율이 저하된다.

종래 압축형 냉동기, 특히 에어 컨디셔너의 냉매로는, 클로로디플루오로메탄(이하, R22로 지칭한다) 및 중량비 48.8:51.2의 클로로디플루오로메탄과 클로로펜타플루오로에탄의 혼합물(이하, R502로 지칭한다)이 주로 사용되어 왔다. 윤활유로는, 상기 요구조건을 만족시키는 각종 광유 및 합성유가 사용되어 왔다. 그러나, R22 및 R502는 성층권에 존재하는 오존층을 파괴하는 등의 환경 오염을 야기시킬 우려가 있기 때문에 최근 전세계적으로 그 사용이 엄격하게 제한되고 있다. 이

러한 이유로, 새로운 유형의 냉매로서 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 디플루오로메탄, 펜타플루오로에탄 및 1,1,1-트리플루오로에탄(이하, 각각 R134a, R32, R125 및 R143a로도 지칭한다)과 같은 불화탄화수소가 주목되고 있다. 이러한 불화탄화수소, 특히 R134a, R32, R125 및 R143a는 오존층을 파괴할 우려가 없어서 압축형 냉동기용 냉매로서 바람직하다.

또한, 이러한 새로운 유형의 냉매들중에서도 에너지 절약 측면에서 디플루오로메탄(R32)이 주목을 끌고 있다. 그러나, 냉매 R32는 종래의 냉매에 비해 더욱 높은 압력과 온도에서 사용되기 때문에, 윤활유와의 관계에서 신규한 문제가 발생할 가능성이 높다. 현재 상기 새로운 유형의 냉매와 병용할 수 있는 것으로 조사된 냉동기용 윤활유종에는 R32에 대해 충분한 상용성을 나타내는 것이 없는 실정이다. 따라서, R134a, R407c(중량비 23:24:52의 R32, R125 및 R134a의 혼합물) 및 R410A(중량비 50:50의 R32 및 R125의 혼합물)에 대한 상용성과 동등한 수준으로 R32에 대해 상용성을 나타내는 윤활유의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

상기 상황하에서, 본 발명의 목적은 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매, 특히 디플루오로메탄(R32)에 대해 우수한 상용성을 나타내는 냉동기용 윤활유를 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 상기 냉동기용 윤활유와 상기 냉매를 포함하는, 내마모성, 윤활성 및 안정성이 우수한 냉동기용 작동유체 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 냉매 R32의 존재하에서 폴리에테르 화합물(예를 들어, 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체 및 폴리비닐 에테르 유도체) 및 폴리올 에스테르 유도체와 같은 산소함유 화합물의 상용성에 대해 연구해 왔다. 그러나, 이들 화합물은 냉매 R32에 대해 언제나 충분한 상용성을 나타내는 것은 아니었다.

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 소정의 점도를 갖는 폴리비닐 에테르계 유도체 또는 폴리에스테르계 유도체에 소정의 점도를 갖는 폴리카보네이트계 산소함유 화합물, 특히 1분자중에 2개 이상의 카보네이트 결합을 갖는 폴리카보네이트 화합물을 특정 비율로 혼합하여 수득된 혼합물이 저온에서 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매, 특히 R32에 대해 우수한 상용성을 나타냄을 발견하였고, 또한 이러한 혼합물과 냉매를 포함하는 혼합물이 상기 목적을 달성하는 냉동기용 작동유체 조성물로서 사용될 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 완성되었다.

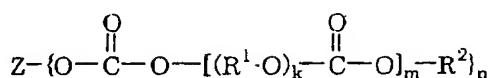
제 1 양태로서, 본 발명은,

(A-1) 기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm³/초의 동점도를 갖는 폴리비닐 에테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm³/초의 동점도를 갖는 폴리카보네이트계 산소함유 화합물을 포함하고, 이때 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매와 냉동기용 윤활유를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 함유되는 경우, 그 중 어떠한 함유율에서도 상기 혼합물의 저온측 상 분리 온도가 5°C 이하인 냉동기용 윤활유; 및

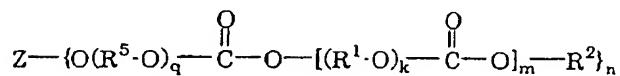
(A-2) 기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm³/초의 동점도를 갖는 폴리에스테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm³/초의 동점도를 갖는 폴리카보네이트계 산소함유 화합물을 포함하고, 이때 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매와 냉동기용 윤활유를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 함유되는 경우, 그 중 어떠한 함유율에서도 상기 혼합물의 저온측 상 분리 온도가 10°C 이하인 냉동기용 윤활유를 제공한다.

본 발명의 상기 제 1 양태에서, 성분 (b)의 폴리카보네이트계 산소함유 화합물은 1분자중에 2개 이상의 카보네이트 결합을 갖는 폴리카보네이트로서 (i) 하기 화학식 I의 화합물 및 (ii) 하기 화학식 II의 화합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 바람직하다:

화학식 I



화학식 II



상기 식들에서,

Z는 탄소수 1 내지 12개의 n가 알코올로부터 하이드록실 기를 제거하여 수득된 찬기이고;

R¹은 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고;

R²는 탄소수 1 내지 12개의 1가 탄화수소 기이거나 R⁴(O-R³)_p-(여기서, R⁴는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12개의 1가 탄화수소 기이고, R³은 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고, p는 1 내지 20의 정수이다)로 표시되는 에테르 결합을 갖는 기이고;

R⁵는 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고;

k는 1 내지 30의 정수이고;

m은 1 내지 50의 정수이고;

n은 1 내지 6의 정수이고;

q는 1 내지 20의 정수이다.

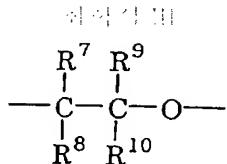
본 발명자들은 전술한 목적을 달성하기 위해 더욱 예의 연구를 거듭한 결과, 소정의 점도를 가지며 또한 특정한 치환기를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체 자체, 또는 소정의 점도를 갖는 폴리비닐 에테르계 유도체 또는 소정의 점도를 갖는 폴리에스테르계 유도체에 상기 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 특정 비율로 혼합한 혼합물이 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매, 특히 R32에 대해 우수한 상용성을 나타냄을 발견하였으며, 또한 이러한 화합물 또는 혼합물과 냉매의 혼합물이 전술한 목적을 달성하는 냉동기용 작동유체 조성물로서 사용될 수 있음을 발견하였다. 본 발명의 제 2 양태는 이러한 발견에 기초하여 완성되었다.

제 2 양태로서, 본 발명은,

(B-1) 기저유로서, 40°C에서 3 내지 2,000mm³/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 하기 화학식 III의 구성 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 주성분으로 포함하는, 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매에 대해 사용되는 냉동기용 윤활유;

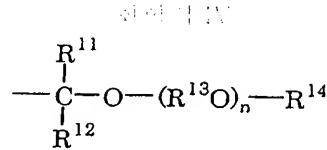
(B-2) 기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm³/초의 동점도를 갖는 폴리비닐 에테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm³/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 하기 화학식 III의 구성 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 포함하고, 이때 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매와 냉동기용 윤활유를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 함유되는 경우, 그 중 어떠한 함유율에서도 상기 혼합물의 저온측 상 분리 온도가 5°C 이하인 냉동기용 윤활유; 및

(B-3) 기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm³/초의 동점도를 갖는 폴리에스테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm³/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 하기 화학식 III의 구성 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 포함하고, 이때 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매와 냉동기용 윤활유를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 함유되는 경우, 그 중 어떠한 함유율에서도 상기 혼합물의 저온측 상 분리 온도가 10°C 이하인 냉동기용 윤활유를 제공한다:



상기 식에서,

R^7 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기 또는 하기 화학식 IV의 기이고, R^7 내지 R^{10} 중 하나 이상은 하기 화학식 IV의 기이다:



[상기 식에서,

R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 20개의 1가 탄화수소 기 또는 탄소수 2 내지 20개의 알콕시알킬 기이고;

R^{13} 은 탄소수 2 내지 5개의 알킬렌 기, 치환기로서 알킬 기를 갖는 총 탄소수 2 내지 5개의 치환된 알킬렌 기, 또는 치환기로서 알콕시알킬 기를 갖는 총 탄소수 4 내지 10개의 치환된 알킬렌 기이고;

R^{14} 는 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기이고;

n 은 0 내지 20의 정수이다].

본 발명은 또한 필수 성분으로서 (A) 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매 및 (B) 본 발명의 제 1 양태 또는 제 2 양태에 따른 냉동기용 윤활유를 포함하는 냉동기용 작동유체 조성물을 제공한다.

본 발명의 이로운 효과는 이하의 방식으로 나타나는 것으로 여겨진다. 본 발명의 제 1 양태 및 제 2 양태의 냉동기용 윤활유는 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매, 특히 염소 원자를 갖지 않는 불화탄화수소계 냉매와 병용되기 때문에, 그 사용 조건이 내압이 높고 사용 온도도 높은 경향이 있다. 따라서, 압축 기구의 금속 활주부를 구성하는 부분들간의 경도 차 이를 필요에 따라 H_{RC} 수치로 10보다 크게 설정하면, 경도가 더 낮은 부분의 내마모성이 통상의 경도에 의해 종래 수치로 확실하게 확보되며, 또한 경도가 더 높은 부분의 내마모성도 충분히 향상된다. 이러한 방식으로, 금속 활주부의 필수 부분의 내마모성을 향상시킬 수 있으며, 불화탄화수소계 냉매가 염소 원자를 갖지 않아 염소 원자의 윤활 효과가 나타나지 않는 불리한 영향을 상보시킬 수 있다. 경도가 더 높은 활주부가 경도가 더 낮은 활주부의 마모를 촉진시키는 경향과 관련하여서는, 오르토인산의 에스테르, 아인산의 에스테르 및 산성 인산의 에스테르로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 극압제로서 윤활유에 첨가함으로써 불화탄화수소계 냉매중에 염소 원자가 존재하지 않음에 따른 불충분한 윤활성을 상기 극압제의 작용으로 보상할 수 있다.

이제, 본 발명의 냉동기용 윤활유에 대해서 설명한다.

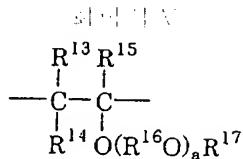
본 발명의 제 1 양태의 냉동기용 윤활유는, 기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm³/초의 동점도를 갖는 폴리비닐 에테르계 유도체 및 (b) 기저유 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm³/초의 동점도를 갖는 폴리카보네이트계 산소함유 화합물을 포함한다.

상기 윤활유 및 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매(예를 들어, R32)를 포함하는 혼합물에서, 윤활유는 전체 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 포함되는 경우, 어떠한 함유율에서도 폴리비닐 에테르계 유도체(A-1)의 경우에는 5°C 이하의 온도에서, 폴리에스테르계 유도체(A-2)의 경우에는 10°C 이하의 온도에서 상기 냉매에 대해 상용성이다(즉, 액체 상이 균질하다). 5°C 이하 또는 10°C 이하의 온도에서 상기 냉매에 대해 상용성을 나타내는 윤활유의 함유율은 전술한 바와 같이 3 내지 50 중량%의 범위내에 있으며, 10 내지 15 중량%의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 윤활유가 3 내지 50 중량%의 함유율 전범위에서 상기 냉매에 대해 상용성인 것이 보다 바람직하다. 상용성을 나타내는 온도, 즉 저온측 상 분리 온도가 5°C 또는 10°C를 초과하면, 냉동기를 운행시키는 동안에 상 분리가 일어날 우려가 있다. 냉동기의 운

행중에 상 분리가 일어나면, 장치의 수명 및 효율이 매우 불리한 영향을 받게 된다. 예를 들어, 냉매 및 윤활유의 상 분리가 압축기 부분에서 일어나면, 가동부의 윤활성이 불량해지고 소부가 발생함에 따라 장치의 수명이 현저하게 단축된다. 증발기내에서 상 분리가 일어나면, 윤활유의 점도가 높아짐에 따라 열 교환기의 효율이 저하된다.

이러한 이유들로 인해, 상기 저온축 상 분리 영역의 최고 온도는 (A-1)에서 5°C 이하이고 (A-2)에서 10°C 이하이어야 한다. 최고 온도가 (A-1)에서 3°C 이하이고 (A-2)에서 8°C 이하인 것이 바람직하고; (A-1)에서 0°C 이하이고 (A-2)에서 5°C 이하인 것이 더욱 바람직하며; (A-1)에서 -2°C 이하이고 (A-2)에서 2°C 이하인 것이 더더욱 바람직하고; (A-1) 및 (A-2)에서 모두 -5°C 이하인 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 제 1 양태의 윤활유(A-1)의 폴리비닐 에테르계 유도체(a)의 예에는 하기 화학식 V의 구성 단위를 갖는 폴리비닐 에테르계 화합물(1)이 포함된다:



상기 식에서,

R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

R^{16} 은 탄소수 1 내지 10개의 탄화수소 기이고;

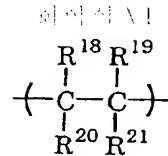
R^{17} 은 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기이고;

a 는 평균치가 0 내지 10인 수이고;

상기 R^{13} 내지 R^{17} 은 상이한 구성 단위들중에서 동일하거나 상이할 수 있으며;

R^{16}O 가 복수로 존재하는 경우, 복수의 R^{16}O 는 동일하거나 상이한 기일 수 있다.

화학식 V의 구성 단위 및 하기 화학식 VI의 구성 단위를 갖는 블록(block) 공중합체 또는 랜덤(random) 공중합체를 포함하는 폴리비닐 에테르계 화합물(2)도 또한 사용할 수 있다:



상기 식에서,

R^{18} 내지 R^{21} 은 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 또한 R^{18} 내지 R^{21} 은 상이한 구성 단위들중에서 동일하거나 상이할 수 있다.

상기 화학식 V의 화합물에서, R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8개, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4개의 탄화수소 기이고, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 이때, 탄화수소 기의 구체예로는 메틸 기, 에틸 기, n-프로필 기, 이소프로필 기, n-부틸 기, 이소부틸 기, 2급-부틸 기, 3급-부틸 기, 각종 펜틸 기, 각종 헥실 기, 각종 헵틸 기 및 각종 옥틸 기와 같은 알킬 기; 사이클로펜틸 기, 사이클로헥실 기, 각종 메틸사이클로헥실 기, 각종 에틸사이클로헥실 기 및

각종 디메틸사이클로헥실 기와 같은 사이클로알킬 기; 페닐 기, 각종 메틸페닐 기, 각종 에틸페닐 기 및 각종 디메틸페닐 기와 같은 아릴 기; 및 벤질 기, 각종 페닐에틸 기 및 각종 메틸벤질 기와 같은 아릴알킬 기를 들 수 있다. R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 가 각각 수소 원자인 것이 바람직하다.

다음으로, 상기 화학식 V의 화합물에서, R^{16} 은 탄소수 1 내지 10개, 바람직하게는 탄소수 2 내지 10개의 2가 탄화수소 기이다. 이때, 탄소수 1 내지 10개의 2가 탄화수소 기의 구체예로는 메틸렌 기, 에틸렌 기, 페닐에틸렌 기, 1,2-프로필렌 기, 2-페닐-1,2-프로필렌 기, 1,3-프로필렌 기, 각종 부틸렌 기, 각종 펜틸렌 기, 각종 헥실렌 기, 각종 헵틸렌 기, 각종 옥틸렌 기, 각종 노닐렌 기 및 각종 데실렌 기와 같은 2가 지방족 기; 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 에틸사이클로헥산, 디메틸사이클로헥산 및 프로필사이클로헥산과 같은 지환족 탄화수소에 2개의 결합 부위를 갖는 지환족 기; 각종 페닐렌 기, 각종 메틸페닐렌 기, 각종 에틸페닐렌 기, 각종 디메틸페닐렌 기 및 각종 나프틸렌 기와 같은 2가 방향족 탄화수소 기; 툴루엔, 크실렌 및 에틸벤젠과 같은 알킬방향족 탄화수소의 알킬 부분 및 방향족 부분 각각에 1개의 1가 결합 부위를 갖는 알킬방향족 기; 및 크실렌 및 디에틸벤젠과 같은 폴리알킬방향족 탄화수소의 알킬 기 부분에 2개의 결합 부위를 갖는 알킬방향족 탄화수소 기를 들 수 있다. 이들중에서, 탄소수 2 내지 4개의 지방족 기가 바람직하다.

또한, 상기 화학식 V의 화합물에서, a는 $R^{16}O$ 기의 반복수를 나타내고 평균치가 0 내지 10의 범위, 바람직하게는 0 내지 5의 범위인 수이다. 복수의 $R^{16}O$ 가 존재하는 경우에, 복수의 $R^{16}O$ 는 동일하거나 상이한 기일 수 있다.

더 나아가, 상기 화학식 V의 화합물에서, R^{17} 은 탄소수 1 내지 20개, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10개의 탄화수소 기이다. R^{17} 의 탄화수소 기의 예로는 메틸 기, 에틸 기, n-프로필 기, 이소프로필 기, n-부틸 기, 이소부틸 기, 2급-부틸 기, 3급-부틸 기, 각종 펜틸 기, 각종 헥실 기, 각종 헵틸 기, 각종 옥틸 기, 각종 노닐 기 및 각종 데실 기와 같은 알킬 기; 사이클로펜닐 기, 사이클로헥실 기, 각종 메틸사이클로헥실 기, 각종 에틸사이클로헥실 기, 각종 프로필사이클로헥실 기 및 각종 디메틸사이클로헥실 기와 같은 사이클로알킬 기; 페닐 기, 각종 메틸페닐 기, 각종 에틸페닐 기, 각종 디메틸페닐 기, 각종 프로필페닐 기, 각종 트리메틸페닐 기, 각종 부틸페닐 기 및 각종 나프틸 기와 같은 아릴 기; 및 벤질 기, 각종 페닐에틸 기, 각종 메틸벤질 기, 각종 페닐프로필 기 및 각종 페닐부틸 기와 같은 아릴알킬 기를 들 수 있다.

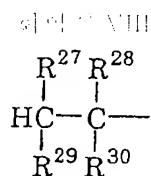
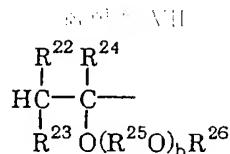
상기 R^{13} 내지 R^{17} 은 상이한 구성 단위들중에서 동일하거나 상이할 수 있다.

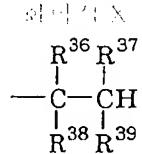
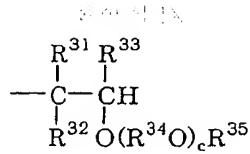
상기 화학식 VI의 화합물에서, R^{18} 내지 R^{21} 은 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기이고, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 이때, 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기의 예에는 상기 화학식 V의 화합물의 R^{17} 의 탄화수소 기에서 예시한 기들이 포함된다. R^{18} 내지 R^{21} 은 상이한 구성 단위들중에서 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명의 제 1 양태의 윤활유(A-1)에서는, 상기 폴리비닐 에테르계 화합물(1) 및 폴리비닐 에테르계 화합물(2)의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 폴리비닐 에테르계 화합물(1) 및 (2)는 각각 상응하는 비닐 에테르 단량체의 중합 반응, 및 올렌핀성이 중결합을 갖는 상응하는 탄화수소 단량체와 상응하는 비닐 에테르 단량체의 공중합 반응에 의해 제조될 수 있다.

본 발명의 상기 양태에서 사용된 폴리비닐 에테르계 화합물로는, 하나의 쇠 말단이 하기 화학식 VII 또는 VIII의 구조를 갖고 다른 하나의 쇠 말단이 하기 화학식 IX 또는 X의 구조를 갖는 폴리비닐 에테르계 화합물이 바람직하다:





상기 식들에서,

R^{22} , R^{23} 및 R^{24} 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

R^{27} , R^{28} , R^{29} 및 R^{30} 은 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

R^{25} 는 탄소수 1 내지 10개의 2가 탄화수소 기이고;

R^{26} 은 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기이고;

b는 평균치가 0 내지 10인 수이고;

복수의 R^{25}O 가 존재하는 경우, 복수의 R^{25}O 는 상이하거나 동일한 기일 수 있고;

R^{31} , R^{32} 및 R^{33} 은 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

R^{36} , R^{37} , R^{38} 및 R^{39} 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

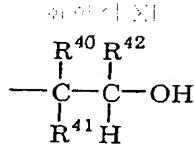
R^{34} 는 탄소수 1 내지 10개의 2가 탄화수소 기이고;

R^{35} 는 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기이고;

c는 평균치가 0 내지 10인 수이고;

복수의 R^{34}O 가 존재하는 경우, 복수의 R^{34}O 는 동일하거나 상이한 기일 수 있다.

본 발명의 상기 양태에서 사용된 폴리비닐 에테르계 화합물로는, 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 VII 또는 VIII의 구조를 갖고 다른 하나의 쇄 말단이 하기 화학식 XI의 구조를 갖는 폴리비닐 에테르계 화합물이 또한 바람직하다:



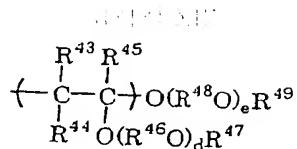
상기 식에서,

R^{40} , R^{41} 및 R^{42} 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

상기 폴리비닐 에테르계 화합물중에서, 하기 (1) 내지 (5)의 화합물 또는 혼합물이 본 발명의 제 1 양태의 윤활유(A-1)에 대해 바람직하다:

- (1) 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 VII 또는 VIII의 구조를 갖고 다른 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 IX 또는 X의 구조를 가지며, 상기 화학식 V중 R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 가 각각 수소 원자이고, a 가 0 내지 4의 수이고, R^{16} 이 탄소수 2 내지 4개의 2가 탄화수소 기이고, R^{17} 이 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기인 구성 단위를 포함하는 화합물;
- (2) 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 VII의 구조를 갖고 다른 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 IX의 구조를 가지며, 상기 화학식 V중 R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 가 각각 수소 원자이고, a 가 0 내지 4의 수이고, R^{16} 이 탄소수 2 내지 4개의 2가 탄화수소 기이고, R^{17} 이 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기인 구성 단위만을 포함하는 화합물;
- (3) 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 VII 또는 VIII의 구조를 갖고 다른 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 IX 또는 X의 구조를 가지며, 상기 화학식 V중 R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 가 각각 수소 원자이고, a 가 0 내지 4의 수이고, R^{16} 이 탄소수 2 내지 4개의 2가 탄화수소 기이고, R^{17} 이 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기인 구성 단위를 포함하는 화합물;
- (4) 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 VII의 구조를 갖고 다른 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 X의 구조를 가지며, 상기 화학식 V중 R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 가 각각 수소 원자이고, a 가 0 내지 4의 수이고, R^{16} 이 탄소수 2 내지 4개의 2가 탄화수소 기이고, R^{17} 이 탄소수 1 내지 20개의 탄화수소 기인 구성 단위만을 포함하는 화합물; 및
- (5) 상기 화합물(1) 내지 (4)의 혼합물.

본 발명의 제 1 양태의 윤활유(A-1)에서는, 또한 하나의 쇄 말단이 상기 화학식 VII의 구조를 갖고 다른 하나의 쇄 말단이 하기 화학식 XIII의 구조를 가지며, 상기 화학식 V의 구성 단위를 포함하는 폴리비닐 에테르계 화합물도 사용할 수 있다:



상기 식에서,

R^{43} , R^{44} 및 R^{45} 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

R^{46} 및 R^{48} 은 각각 탄소수 2 내지 10개의 2가 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이한 기일 수 있으며;

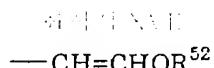
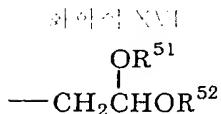
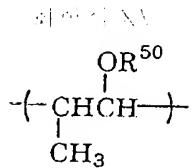
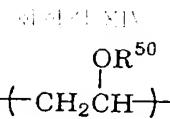
R^{47} 및 R^{49} 는 각각 탄소수 1 내지 10개의 탄화수소 기이고, 서로 동일하거나 상이한 기일 수 있으며;

d 및 e 는 각각 평균치가 0 내지 10인 수이고, 서로 동일하거나 상이한 수일 수 있으며;

복수의 R^{46}O 가 존재하는 경우, 복수의 R^{46}O 는 동일하거나 상이한 기일 수 있고;

복수의 R^{48}O 가 존재하는 경우, 복수의 R^{48}O 는 동일하거나 상이한 기일 수 있다.

또한, 본 발명의 제 1 양태의 윤활유(A-1)에서는, 하기 화학식 XIV 또는 XV의 구성 단위를 포함하고, 300 내지 5,000의 중량 평균 분자량을 가지며, 하나의 쇄 말단이 하기 화학식 XVI 또는 XVII의 구조를 갖는, 알킬 비닐 에테르의 단독 중합체 및 공중합체인 폴리비닐 에테르계 화합물도 사용할 수 있다:



상기 식들에서,

R^{50} 은 탄소수 1 내지 8개의 탄화수소 기이고;

R^{51} 은 탄소수 1 내지 8개의 알킬 기이고;

R^{52} 는 탄소수 1 내지 8개의 탄화수소 기이다.

진술한 폴리비닐 에테르계 유도체의 추가의 예로는 일본 특허원 공개공보 제 94-128578 호, 제 94-234814 호, 제 94-234815 호 및 제 96-193196 호에 자세히 기재되어 있는 화합물들을 들 수 있다.

본 발명의 제 1 양태의 윤활유(A-1)에서 폴리비닐 에테르계 유도체(a)는 40°C에서 3 내지 500mm³/초, 바람직하게는 5 내지 200mm³/초, 더욱 바람직하게는 5 내지 150mm³/초의 동점도를 갖는다.

본 발명의 제 1 양태의 냉동기용 윤활유(A-2) 및 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-3)에서 기저유중 폴리에스테르계 유도체(a)의 예에는 방향족 에스테르, 이염기산의 에스테르, 폴리올 에스테르, 복합 에스테르, 탄산의 에스테르 및 이들 에스테르의 혼합물이 포함된다.

방향족 에스테르로는, 일반적으로 2 내지 6가, 바람직하게는 2 내지 4가, 더욱 바람직하게는 2 또는 3가의 방향족 카복실산과 일반적으로 탄소수 1 내지 18개, 바람직하게는 탄소수 1 내지 12개의 지방족 알코올로부터 수득된 에스테르가 사용된다. 이러한 2 내지 6가 방향족 카복실산의 예로는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 및 이들 산의 혼합물을 들 수 있다. 탄소수 1 내지 18개의 지방족 알코올은 직쇄 알코올 또는 분지쇄 알코올일 수 있다. 이러한 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, 직쇄 및 분지쇄 프로판올, 직쇄 및 분지쇄 부탄올, 직쇄 및 분지쇄 펜탄올, 직쇄 및 분지쇄 헥산올, 직쇄 및 분지쇄 헵탄올, 직쇄 및 분지쇄 옥탄올, 직쇄 및 분지쇄 노난올, 직쇄 및 분지쇄 대칸올, 직쇄 및 분지쇄 운데칸올, 직쇄 및 분지쇄 도데칸올, 직쇄 및 분지쇄 트리데칸올, 직쇄 및 분지쇄 테트라데칸올, 직쇄 및 분지쇄 펜타데칸올, 직쇄 및 분지쇄 헥사데칸올, 직쇄 및 분지쇄 헵타데칸올, 직쇄 및 분지쇄 옥타데칸올 및 이들 알코올의 혼합물을 들 수 있다. 상기 방향족 에스테르의 예로는 디부틸 프탈레이트, 디(2-에틸헥실) 프탈레이트, 디노닐 프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 디도데실 프탈레이트, 디트리데실 프탈레이트, 트리스부틸 트리멜리테이트, 트리스(2-에틸헥실) 트리멜리테이트, 트리스노닐 트리멜리테이트, 트리스데실 트리멜리테이트, 트리스도데실 트리멜리테이트 및 트리스트리데실 트리멜리테이트를 들 수 있다. 2가 이상의 카복실산을 사용하는 경우에는 당연히 에스테르는 1종의 지방족 알코올로부터 수득된 단순 에스테르이거나 또는 2종 이상의 지방족 알코올로부터 수득된 복합 에스테르일 수 있다.

이염기산의 에스테르로는, 글루타르산, 아디포산, 피멘산, 수베르산, 아젤파산 및 세마크산과 같은 탄소수 5 내지 10개의 이염기산과, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 웬탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올 및 펜타데칸올과 같은 직쇄 및 분지쇄 알킬 기를 갖는 탄소수 1 내지 15개의 1가 알코올의 에스테르, 및 이들 에스테르의 혼합물이 바람직하다. 이러한 에스테르의 구체예에는 니트리데실 글루타레이트, 디-2-에틸헥실 아디페이트, 디이소데실 아디페이트, 디트리데실 아디페이트, 디-2-에틸헥실 세바케이트 및 이들 에스테르의 혼합물이 포함된다.

폴리올 에스테르로는, 디올 또는 3 내지 20개의 하이드록실 기를 갖는 폴리올과 탄소수 6 내지 20개의 지방산의 에스테르가 바람직하다. 상기 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-웬탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 2-에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 1,7-헵탄디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올 및 1,12-도데칸디올을 들 수 있다. 상기 폴리올의 예로는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 디(트리메틸올프로판), 트리(트리메틸올프로판), 웬타에리트리톨, 디(웬타에리트리톨), 트리(웬타에리트리톨), 글리세롤, 폴리글리세롤(글리세롤의 이량체 내지 이십량체), 1,3,5-웬탄트리올, 소르비톨, 소르비탄, 소르비톨과 글리세롤의 축합물, 아도니톨, 아라비톨, 크실리톨 및 만니톨과 같은 다가 알코올; 크실로스, 아라비노스, 리보스, 람노스, 글루코스, 프럭토스, 갈락토스, 만노스, 소르보스, 셀로비오스, 말토스, 이소말토스, 트레할로스, 수크로스, 라피노스, 젠티아노스 및 멜레지토스와 같은 당; 이들 화합물의 부분 에스테르화물; 및 메틸 글루코시드를 들 수 있다. 이들 화합물중에서, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 디(트리메틸올)프로판, 트리(트리메틸올프로판), 웬타에리트리톨, 디(웬타에리트리톨) 및 트리(웬타에리트리톨)과 같은 장에 알코올이 폴리올로서 바람직하다.

상기 지방산의 탄소수는 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로, 탄소수 1 내지 24개의 지방산이 사용된다. 탄소수 1 내지 24개의 지방산중에서는, 윤활성 측면에서 탄소수 3개 이상의 지방산이 바람직하고, 탄소수 4개 이상의 지방산이 더욱 바람직하며, 탄소수 5개 이상의 지방산이 더더욱 바람직하고, 탄소수 5 내지 9개의 지방산이 가장 바람직하다. 냉매에 대한 상용성의 측면에서는, 탄소수 18개 이하의 지방산이 바람직하고, 탄소수 12개 이하의 지방산이 더욱 바람직하며, 탄소수 9개 이하의 지방산이 가장 바람직하다.

또한, 직쇄 지방산 및 분지쇄 지방산중 어느 것도 사용할 수 있다. 윤활성 측면에서는 직쇄 지방산이 바람직하다. 가수분해에 대한 안정성 측면에서는 분지쇄 지방산이 바람직하다. 또한, 포화 지방산 및 불포화 지방산중 어느 것도 사용할 수 있다.

이러한 지방산의 예로는 직쇄이거나 분지쇄이거나 또는 4급화 α -탄소 원자를 갖는 소위 네오산일 수 있는 웬탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 운데칸산, 도데칸산, 트리데칸산, 테트라데칸산, 웬타데칸산, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 노나데칸산, 이코산산 및 올레산을 들 수 있다. 구체적으로, 발레르산(n -웬탄산), 카프로산(n -헥산산), 에난토산(n -헵탄산), 카프릴산(n -옥탄산), 퍼알곤산(n -노난산), 카포르산(n -데칸산), 올레산(시스-9-옥타데센산), 이소웬탄산(3-메틸부탄산), 2-메틸헥산산, 2-에틸웬탄산, 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산이 바람직하다.

상기 폴리올 에스테르는 하이드록실 기의 부분이 에스테르화되지 않고 남아있는 부분 에스테르, 전체 하이드록실 기가 에스테르화된 완전 에스테르, 또는 부분 에스테르와 완전 에스테르의 혼합물일 수 있다. 상기 폴리올 에스테르는 완전 에스테르인 것이 바람직하다.

복합 에스테르는 일염기산 및 이염기산의 조합과 1가 알코올 및 폴리올의 조합으로부터 수득된 에스테르이다. 지방산, 이염기산, 1가 알코올 및 폴리올로는, 이염기산의 에스테르 및 폴리올 에스테르에서 상응하는 화합물에 대해 예시한 화합물들을 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용된 에스테르는 당연히 단일 구조의 1종의 에스테르이거나 상이한 구조의 2종 이상의 에스테르들의 혼합물일 수 있다.

상기 각종 에스테르중에서, 폴리올 에스테르 및 복합 에스테르가 상기 냉매에 대해 우수한 상용성을 나타내기 때문에 바람직하다.

폴리에스테르 폴리올중에서는, 가수분해에 대한 더욱 우수한 안정성 측면에서, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 디(트리메틸올프로판), 트리(트리메틸올프로판), 웬타에리트리톨, 디(웬타에리트리톨) 및 트

리(펜타에리트리톨)과 같은 장애 알코올의 에스테르가 더욱 바람직하며, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄 및 펜타에리트리톨의 에스테르가 더더욱 바람직하다. 펜타에리트리톨 및 트리메틸올프로판의 에스테르는 상기 냉매에 대한 상용성 및 가수분해에 대한 안정성이 매우 우수하기 때문에 가장 바람직하다.

상기 폴리올 에스테르의 구체예로는 네오펜틸 글리콜과, 발레르산, 카프로산, 에난토산, 카프릴산, 퍼알곤산, 카프르산, 올레산, 이소펜탄산, 2-메틸헥산산, 2-에틸펜탄산, 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 지방산의 디에스테르; 트리메틸올에탄과, 발레르산, 카프로산, 에난토산, 카프릴산, 퍼알곤산, 카프르산, 올레산, 이소펜탄산, 2-메틸헥산산, 2-에틸펜탄산, 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 지방산의 트리에스테르; 트리메틸올프로판과, 발레르산, 카프로산, 에난토산, 카프릴산, 퍼알곤산, 카프르산, 올레산, 이소펜탄산, 2-메틸헥산산, 2-에틸펜탄산, 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 지방산의 트리에스테르; 트리메틸올부탄과, 발레르산, 카프로산, 에난토산, 카프릴산, 퍼알곤산, 카프르산, 올레산, 이소펜탄산, 2-메틸헥산산, 2-에틸펜탄산, 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 지방산의 트리에스테르; 및 펜타에리트리톨과, 발레르산, 카프로산, 에난토산, 카프릴산, 퍼알곤산, 카프르산, 올레산, 이소펜탄산, 2-메틸헥산산, 2-에틸펜탄산, 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 지방산의 테트라에스테르를 들 수 있다.

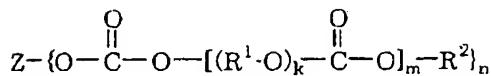
2종 이상의 지방산의 에스테르는 1종의 지방산과 폴리올로부터 수득된 에스테르를 2종 이상 혼합한 혼합물, 또는 2종 이상의 혼합 지방산과 폴리올의 에스테로일 수 있다. 특히 2종 이상의 혼합 지방산과 폴리올의 에스테르가 저온 특성 및 상기 냉매에 대한 상용성이 우수하기 때문에 바람직하다.

전술한 에스테르 외의 에스테르로는, 일본 특허원 공개공보 제 92-183788 호, 제 93-17792 호, 제 96-226717 호, 제 96-231972 호, 제 96-240352 호, 제 96-240362 호, 제 96-253779 호 및 제 96-259975 호에 기재된 에스테르가 바람직하다.

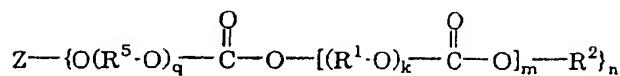
폴리에스테르계 유도체(a)는 40°C에서 3 내지 500mm³/초, 바람직하게는 5 내지 300mm³/초, 더 옥 바람직하게는 8 내지 150 mm³/초의 동점도를 갖는다.

본 발명의 제 1 양태의 윤활유(A-1) 및 (A-2)에서 기저유로서 사용된 성분 (b)의 폴리카보네이트계 산소함유 화합물은 1 분자중에 2개 이상의 카보네이트 결합을 갖는 폴리카보네이트로서 (i) 하기 화학식 I의 화합물 및 (ii) 하기 화학식 II의 화합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 바람직하다:

화학식 I



화학식 II



상기 식들에서,

Z는 탄소수 1 내지 12개의 n가 알코올로부터 하이드록실 기를 제거하여 수득된 잔기이고;

R¹은 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고;

R²는 탄소수 1 내지 12개의 1가 탄화수소 기이거나 R⁴(O-R³)_p로 나타내는 에테르 결합을 갖는 기이고;

R³은 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고;

R^4 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12개의 1가 탄화수소 기이고;

R^5 는 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고;

p 는 1 내지 20의 정수이고;

k 는 1 내지 30의 정수이고;

m 은 1 내지 50의 정수이고;

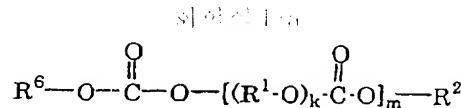
n 은 1 내지 6의 정수이고;

q 는 1 내지 20의 정수이다.

상기 화학식 I 및 II의 화합물에서, Z 는 탄소수 1 내지 12개의 1가 내지 6가 알코올로부터 하이드록실 기를 제거하여 수득된 잔기이다. Z 가 탄소수 1 내지 12개의 1가 알코올로부터 하이드록실 기를 제거하여 수득된 잔기인 것이 바람직하다.

잔기 Z 가 유도되는 탄소수 1 내지 12개의 1가 내지 6가 알코올의 예에는 하기 알코올들이 포함된다. 1가 알코올의 예로는 메틸 알코올, 에틸 알코올, n -프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 각종 부틸 알코올, 각종 펜틸 알코올, 각종 헥실 알코올, 각종 옥틸 알코올, 각종 테실 알코올 및 각종 도데실 알코올과 같은 지방족 1가 알코올; 사이클로펜틸 알코올 및 사이클로헥실 알코올과 같은 지환족 1가 알코올; 페놀, 크레졸, 크릴렌올, 부틸페놀 및 나프톨과 같은 방향족 알코올; 및 벤질 알코올 및 펜에틸 알코올과 같은 방향족 지방족 알코올을 들 수 있다. 2가 알코올의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸렌 글리콜 및 태트라메틸렌 글리콜과 같은 지방족 알코올; 사이클로헥산디올 및 사이클로헥산디메탄올과 같은 지환족 알코올; 및 카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논 및 디하이드록시디페닐과 같은 방향족 알코올을 들 수 있다. 3가 알코올의 예로는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 트리메틸올부탄 및 1,3,5-펜탄트리올과 같은 지방족 알코올; 사이클로헥산트리올 및 사이클로헥산트리메탄올과 같은 지환족 알코올; 및 피로갈올 및 메틸피로갈올과 같은 방향족 알코올을 들 수 있다. 4가 내지 6가 알코올의 예로는 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 트리글리세롤, 소르비톨 및 디펜타에리트리톨을 들 수 있다.

폴리카보네이트 화합물의 한 예인 화학식 I의 화합물은 하기 화학식 I-a의 화합물일 수 있다:

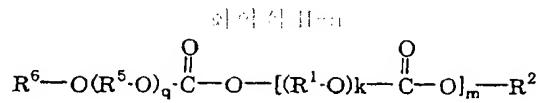


상기 식에서,

R^6 은 탄소수 1 내지 12개의 1가 알코올로부터 하이드록실 기를 제거하여 수득된 잔기이고;

R^1, R^2, k 및 m 은 각각 상기 화학식 I의 화합물에서 정의한 바와 같다.

폴리카보네이트 화합물의 다른 예인 화학식 II의 화합물은 하기 화학식 II-a의 화합물일 수 있다:



상기 식에서,

R^1, R^2, R^5, R^6, k, m 및 q 는 각각 상기 화학식 I, II 및 I-a의 화합물들에서 정의한 바와 같다.

상기 화학식 I-a 및 화학식 II-a의 화합물에서, 탄소수 1 내지 12개의 1가 알코올로부터 하이드록실 기를 제거하여 수득되는 R⁶의 잔기의 예로는 메틸 기, 에틸 기, n-프로필 기, 이소프로필 기, 각종 부틸 기, 각종 펜틸 기, 각종 헥실 기, 각종 옥틸 기, 각종 데실 기 및 각종 도데실 기와 같은 지방족 탄화수소 기; 사이클로펜틸 기, 사이클로헥실 기, 메틸사이클로헥실 기, 디메틸사이클로헥실 기 및 데카하이드로나프틸 기와 같은 지환족 탄화수소 기; 페닐 기, 각종 툴릴 기, 각종 크실릴 기, 에시틸 기 및 각종 나프틸 기와 같은 방향족 탄화수소 기; 및 벤질 기, 메틸벤질 기, 펜에틸 기 및 각종 나프틸메틸 기와 같은 방향족 지방족 탄화수소 기를 들 수 있다. 이들 기중에서, 탄소수 1 내지 6개의 직쇄 및 분지쇄 알킬 기가 바람직하다.

R¹은 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 6개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이며, 성능 및 제조의 용이성 측면에서 에틸렌 기 또는 프로필렌 기가 더욱 바람직하다. R²는 탄소수 1 내지 12개의 1가 탄화수소 기 또는 R⁴(O-R³)_p의 에테르 결합을 갖는 기이고, 이때 R³은 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기이고, R⁴는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12개, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6개의 1가 탄화수소 기이며, p는 1 내지 10의 정수이다. 전술한 탄소수 1 내지 12개의 1가 탄화수소 기의 예에는 R⁶에서 예시한 기들이 포함된다. R³의 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기로는, 탄소수 2 내지 6개의 직쇄 및 분지쇄 알킬렌 기가 바람직하며, R¹에서 전술한 바와 같은 동일한 측면에서 에틸렌 기 및 프로필렌 기가 더욱 바람직하다.

R²로는 탄소수 1 내지 6개의 직쇄 및 분지쇄 알킬 기가 바람직하다.

화학식 II-a의 화합물에서 R⁵의 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 기로는, 탄소수 2 내지 6개의 직쇄 및 분지쇄 알킬렌 기가 바람직하며, R¹에서 전술한 바와 같은 동일한 측면에서 에틸렌 기 및 프로필렌 기가 더욱 바람직하다.

상기 폴리카보네이트 화합물은 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 일반적으로, 탄산의 디에스테르 또는 포스텐과 같은 탄산의 에스테르를 형성하는 유도체를 통상적인 방법에 따라 알킬렌 글리콜 또는 폴리옥시알킬렌 글리콜과 반응시킴으로써 목적하는 폴리카보네이트 화합물을 제조할 수 있다.

본 발명의 제 1 양태의 윤활유는 1종 이상의 화학식 I의 폴리카보네이트 화합물을 포함할 수 있으며, 1종 이상의 화학식 II의 폴리카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 윤활유는 1종 이상의 화학식 I의 폴리카보네이트 화합물 및 1종 이상의 화학식 II의 폴리카보네이트 화합물을 포함할 수도 있다. 상기 윤활유는 본 발명의 목적에 불리한 영향을 미치지 않는 한, 상기 폴리카보네이트 화합물 외에 다른 산소함유 화합물, 예를 들어 폴리에테르 화합물(예를 들어, 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체 및 폴리비닐 에테르 유도체) 및 폴리에스테르 유도체를 추가로 포함할 수 있다.

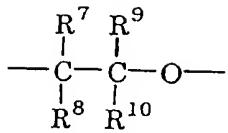
상기 성분 (b)의 폴리카보네이트 화합물은 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초, 바람직하게는 5 내지 1,500mm²/초, 더욱 바람직하게는 10 내지 1,000mm²/초 범위의 동점도를 갖는다.

본 발명의 제 1 양태의 냉동기용 윤활유는, 기저유로서, (a) 상기 폴리비닐 에테르계 유도체(윤활유(A-1)의 경우) 또는 상기 폴리에스테르계 유도체(윤활유(A-2)의 경우) 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 55 중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 중량% 내지 5.0 중량%의 상기 폴리카보네이트계 산소함유 화합물을 포함한다. 상기 기저유는 이러한 성분들 외에 폴리옥시알킬렌 글리콜, 폴리에스테르(예를 들어, 폴리올 에스테르), 탄산의 에스테르 및 탄화수소(예를 들어, 폴리-α-올레핀)를 추가로 포함할 수 있다.

본 발명의 제 1 양태의 냉동기용 윤활유는 40°C에서 7 내지 200mm²/초의 동점도를 갖는 것이 바람직하고, 8 내지 150mm²/초의 동점도를 갖는 것이 더욱 바람직하며, 또한 40 이상의 점도 지수를 갖는 것이 바람직하고, 50 내지 130의 점도 지수를 갖는 것이 더욱 바람직하며, 60 내지 120의 점도 지수를 갖는 것이 더더욱 바람직하다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-1)는 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매를 사용하는 냉동기용으로 사용되며, 기저유의 주성분으로서 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 하기 화학식 III의 구성 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 포함하는 기저유를 포함한다:

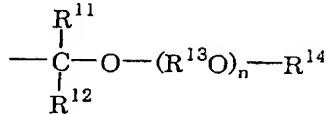
화학식 III



상기 식에서,

R^7 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기 또는 하기 화학식 IV의 기이다:

화학식 IV



[상기 식에서,

R^{11} 내지 R^{14} 및 n 은 각각 상기 정의한 바와 같다].

R^7 내지 R^{10} 의 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기는 일반적으로 탄소수 1 내지 10개의 알킬 기, 탄소수 2 내지 10개의 알케닐 기, 탄소수 5 내지 10개의 사이클로알킬 기, 탄소수 6 내지 10개의 아릴 기 또는 탄소수 7 내지 10개의 아르알킬 기이다. 상기 1가 탄화수소 기의 구체예로는 메틸 기, 에틸 기, n -프로필 기, 이소프로필 기, 각종 부틸 기, 각종 펜틸 기, 각종 헥실 기, 각종 헵틸 기, 각종 노닐 기 및 각종 테실 기와 같은 알킬 기; 비닐 기, 알릴 기, 프로페닐 기, 이소프로페닐 기, 각종 부테닐 기, 각종 펜테닐 기, 각종 헥세닐 기, 각종 헵테닐 기, 각종 노네닐 기 및 각종 테세닐 기와 같은 알케닐 기; 사이클로펜틸 기 및 사이클로헥실 기와 같은 사이클로알킬 기; 페닐 기, 각종 톨릴 기, 각종 크릴 기 및 나프틸 기와 같은 아릴 기; 및 벤질 기, 1-페닐에틸 기 및 2-페닐에틸 기와 같은 아르알킬 기를 들 수 있다. 이들 기중에서, 탄소수 6개 이하의 1가 탄화수소 기가 바람직하며, 탄소수 3개 이하의 알킬 기가 더욱 바람직하다.

상기 화학식 IV의 화합물에서, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 20개의 1가 탄화수소 기 또는 탄소수 2 내지 20개의 알콕시알킬 기이다. 탄소수 1 내지 20개의 1가 탄화수소 기로는, 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기의 예에는 R^7 내지 R^{10} 의 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기에서 예시한 기들이 포함된다. 이러한 1가 탄화수소 기로는, 탄소수 6개 이하의 1가 탄화수소 기가 바람직하며, 탄소수 3개 이하의 알킬 기가 더욱 바람직하다. 탄소수 2 내지 20개의 알콕시알킬 기의 예로는 메톡시메틸 기, 에톡시메틸 기, n -프로록시메틸 기, 이소프로록시메틸 기, 각종 부록시메틸 기, 각종 팬톡시메틸 기, 각종 헥속시메틸 기, 각종 헵톡시메틸 기, 각종 옥톡시메틸 기, 각종 노닐옥시메틸 기, 1-메톡시에틸 기, 2-메톡시에틸 기, 1-에톡시에틸 기, 2-에톡시에틸 기, 각종 프로록시에틸 기, 각종 부록시에틸 기, 각종 팬톡시에틸 기, 각종 헥속시에틸 기, 각종 옥톡시에틸 기, 각종 메톡시프로필 기, 각종 에톡시프로필 기, 각종 프로록시프로필 기, 각종 부록시프로필 기, 각종 팬톡시프로필 기, 각종 헥속시프로필 기, 각종 헵톡시프로필 기, 각종 메톡시부틸 기, 각종 에톡시부틸 기, 각종 팬톡시부틸 기, 각종 헥속시부틸 기, 각종 메톡시펜틸 기, 각종 에톡시펜틸 기, 각종 프로록시펜틸 기, 각종 부록시펜틸 기, 각종 팬톡시펜틸 기, 각종 메톡시헥실 기, 각종 에톡시헥실 기, 각종 프로록시헥실 기, 각종 부록시헥실 기, 각종 메톡시헵틸 기, 각종 에톡시헵틸 기, 각종 프로록시헵틸 기, 각종 메톡시옥틸 기, 각종 에톡시옥틸 기 및 각종 메톡시노닐 기를 들 수 있다. 이들 기중에서, 탄소수 6개 이하의 알콕시알킬 기가 바람직하다.

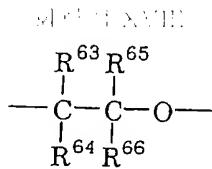
다음으로, R^{13} 은 탄소수 2 내지 5개의 알킬렌 기, 치환기로서 알킬 기를 갖는 총 탄소수 2 내지 5개의 치환된 알킬렌 기 또는 치환기로서 알콕시알킬 기를 갖는 총 탄소수 4 내지 10개의 치환된 알킬렌 기이다.

알킬렌 기의 예로는 에틸렌 기, 1-메틸에틸렌 기, 에틸에틸렌 기, 1,1-디메틸에틸렌 기, 1,2-디메틸에틸렌 기, n -프로필에틸렌 기, 이소프로필에틸렌 기, 1-에틸-2-메틸에틸렌 기, 1-에틸-1-메틸에틸렌 기, 트리메틸렌 기, 테트라메틸렌 기, 펜타메틸렌 기, (메톡시메틸)에틸렌 기, (에톡시메틸)에틸렌 기, (메톡시에틸)에틸렌 기, 1-메톡시메틸-2-메틸에틸렌 기, 1,2-(비스메톡시메틸)에틸렌 기, 1,1-(비스메톡시메틸)에틸렌 기, (에톡시에틸)에틸렌 기, 1,2-(비스에톡시에틸)에틸렌

기 및 2-메톡시-1,3-프로필렌 기를 들 수 있다. 에틸렌 기 및 탄소수 6개 이하의 치환된 에틸렌 기가 바람직하다. R¹⁴는 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기이다. R¹⁴의 탄화수소 기의 예에는 R⁷ 내지 R⁹의 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기에서 예시한 기들이 포함된다. R¹⁴의 탄화수소 기로는, 탄소수 6개 이하의 탄화수소 기가 바람직하며, 탄소수 3개 이하의 알킬 기가 더욱 바람직하다. n은 0 내지 20의 정수이다.

R⁷ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. R⁷ 내지 R⁹중 하나 이상은 상기 화학식 IV의 기이다. 특히, R⁷ 및 R⁹중 하나가 상기 화학식 IV의 기이고, R⁷ 및 R⁹중 다른 하나, R⁸ 및 R¹⁰이 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10개의 1가 탄화수소 기인 것이 바람직하다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-1)에서, 기저유의 주성분으로 사용된 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체는 하나 이상의 상기 화학식 III의 구성 단위를 포함한다. 상기 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체는 다음의 3종류의 화합물로 분류할 수 있다: 1종의 화학식 III의 구성 단위를 포함하는 단독중합체; 2종 이상의 화학식 III의 구성 단위를 포함하는 공중합체; 및 화학식 III의 구성 단위 및 다른 구성 단위, 예를 들어 하기 화학식 XVIII의 구성 단위를 포함하는 공중합체:



상기 식에서,

R⁶³ 내지 R⁶⁶은 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3개의 알킬 기이다.

전술한 단독중합체의 바람직한 예에는, 화학식 III의 구성 단위 A를 1 내지 200개 포함하고, 각각의 쇄 말단에 하이드록실기, 탄소수 1 내지 10개의 아실옥시 기, 탄소수 1 내지 10개의 알콕시 기 또는 아릴옥시 기를 갖는 단독중합체가 포함된다.

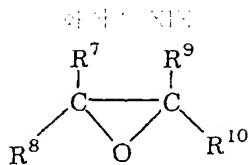
전술한 공중합체의 바람직한 예에는, 2종의 화학식 III의 구성 단위 A 및 B를 각각 1 내지 200개 포함하거나, 또는 화학식 III의 구성 단위 A 및 화학식 XVIII의 구성 단위 C를 각각 1 내지 200개 포함하고, 각각의 쇄 말단에 하이드록실기, 탄소수 1 내지 10개의 아실옥시 기, 탄소수 1 내지 10개의 알콕시 기 또는 아릴옥시 기를 갖는 공중합체가 포함된다.

상기 공중합체는 구성 단위 A 및 구성 단위 B(또는 구성 단위 C)를 포함하는 교호 공중합체, 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체를 포함하고, 구성 단위 A를 포함하는 주쇄에 구성 단위 B가 그래프팅(grafting)된 그래프트 공중합체를 포함한다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-1)에서 주성분으로 사용된 상기 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체는, 예를 들어 하기 (X), (Y) 및 (Z) 방법에 의해 제조될 수 있다.

(X) 방법

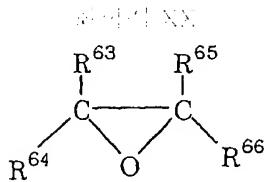
상기 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체는 하기 화학식 XIX의 옥시란 화합물을 단독중합시키거나 하기 화학식 XIX의 옥시란 화합물을 2종 이상 공중합시킴으로써 수득할 수 있다:



상기 식에서,

R⁷ 내지 R¹⁰은 각각 상기 정의한 바와 같다.

폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체는 또한 상기 화학식 XIX의 옥시란 화합물과 하기 화학식 XX의 탄소수 2 내지 8개의 알킬렌 옥사이드, 예를 들어 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 공중합시킴으로써 제조할 수 있다:



상기 식에서,

R⁶³ 내지 R⁶⁶은 각각 상기 정의한 바와 같다.

상기 화학식 XIX의 옥시란 화합물은 R⁷ 내지 R¹⁰이 다양한 원자 및 기로 정의되기 때문에 다양한 화합물을 포함한다. 이러한 옥시란 화합물의 예로는 메틸 글리시딜 에테르, 에틸 글리시딜 에테르, 프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 2-메틸옥틸 글리시딜 에테르, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 2-급-부틸페닐 글리시딜 에테르, 4,7-디옥사-1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시-4,7,10-트리옥사테트라데칸, 1,2-에폭시-4,7,10,13-테트라옥사테트라데칸, 4,7-디옥사-1,2-에폭시-5-메틸옥탄, 4,7-디옥사-1,2-에폭시-6-메틸옥탄, 6,9-디메틸-1,2-에폭시-4,7,10-트리옥사운데칸, 1,2-에폭시-4,7,10,13-테트라옥사-6,9,12-트리메틸테트라데칸, 1,2-에폭시-5-메틸-4,7,10-트리옥사운데칸, 1,2-에폭시-8-메틸-4,7,10-트리옥사운데칸, 2,7-디옥사-4,5-에폭시옥탄, 4,5-에폭시-9-메틸-2,7,10-트리옥사운데칸, 4,5-에폭시-2,7,10,13-테트라옥사테트라데칸, 7,8-에폭시-2,5,10,13-테트라옥사테트라데칸, 3,12-디메틸-7,8-에폭시-2,5,10,13-테트라옥사테트라데칸, 1,2-에폭시-3-메톡시-5-옥사헥산, 4,8-디옥사-1,2-에폭시-6-메톡시노난, 4,7-디옥사-1,2-에폭시-5-(2-옥사프로필)옥탄, 3,5-비스(2-옥사프로필)-4,7-디옥사-1,2-에폭시옥탄, 3,6-비스(2-옥사프로필)-4,7-디옥사-1,2-에폭시옥탄, 및 6,9-비스(2-옥사프로필)-1,2-에폭시-4,7,10-트리옥사운데칸을 들 수 있다.

중합 반응의 개시자로서, 물, 알칼리 수산화물, 1 내지 6가 알코올, 알콕사이드, 티올, 2,2'-티오디에탄올, 2,2'-티오디에탄올의 나트륨 알콕사이드, 페놀, 페녹사이드 및 아민과 같은 동상적인 화합물을 사용할 수 있다.

(Y) 방법

상기 (X) 방법에 따라 수득된 화학식 XIX의 옥시란 화합물의 단독중합체 하나 이상을 다른 종류의 화학식 XIX의 옥시란 화합물 또는 화학식 XX의 탄소수 2 내지 8개의 알킬렌 옥사이드와 중합시킴으로써 목적하는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 제조할 수 있다. 이 방법에서는, 이러한 2종의 반응을 단일 반응기에서 연속적으로 수행할 수 있다.

(Z) 방법

화학식 XX의 탄소수 2 내지 8개의 알킬렌 옥사이드를 중합시켜 폴리옥시알킬렌 글리콜을 수득한 후, 수득된 폴리옥시알킬렌 글리콜을 화학식 XIX의 옥시란 화합물과 반응시키거나 또는 화학식 XIX의 옥시란 화합물 및 화학식 XX의 알킬렌 옥사이드와 반응시킴으로써 목적하는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 제조할 수 있다. 이 방법에서는, 이러한 2종의 반응을 단일 반응기에서 연속적으로 수행할 수 있다.

이러한 (X) 내지 (Z) 방법에 따라 수득된 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체의 쇄 말단에 존재하는 전체 하이드록실 기 또는 일부 하이드록실 기를 에스테르 또는 에테르로 전환시킴으로써, 용해성의 향상, 흡습성의 감소, 점도 지수의 향상 및 윤활성의 향상과 같이 냉동기유로서의 성능을 더욱 개선시킬 수 있다. 이러한 에스테르 또는 에테르 잔기중의 탄화수소 기는 탄소수가 1 내지 10개인 것이 바람직하다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-1)에서, 기저유의 주성분으로 사용된 상기 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체는 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초, 바람직하게는 3 내지 500mm²/초, 더욱 바람직하게는 3 내지 300mm²/초, 가장 바람직하게는 5 내지 200mm²/초의 동점도를 갖는다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-2) 및 (B-3)은 이하에 설명한다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-2)는, 기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm²/초의 동점도를 갖는 폴리비닐 에테르계 유도체 및 (b) 기저유의 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 화학식 III의 구성 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 포함한다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-2)에서 기저유의 성분 (a)로 사용된 폴리비닐 에테르계 유도체로는, 본 발명의 제 1 양태의 냉동기용 윤활유(A-1)에서 기저유의 성분 (a)에 대해 전술한 바와 동일한 폴리비닐 에테르계 유도체가 사용된다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-3)는, 기저유로서, (a) 40°C에서 3 내지 500mm²/초의 동점도를 갖는 폴리에스테르계 유도체 및 (b) 기저유 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 60 중량% 미만의, 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초의 동점도를 가지며 하나 이상의 화학식 III의 구성 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체를 포함한다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유(B-3)에서 기저유의 성분 (a)로 사용된 폴리에스테르계 유도체로는, 본 발명의 제 1 양태의 냉동기용 윤활유(A-2)에서 기저유의 성분 (a)에 대해 전술한 바와 동일한 폴리에스테르계 유도체가 사용된다.

상기 냉동기용 윤활유들은, 윤활유 및 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매(예를 들어, R32)를 포함하는 혼합물의 총량을 기준으로 3 내지 50 중량%의 범위로 포함되는 경우, 어떠한 함유율에서도 (B-2)의 경우에는 5°C 이하의 온도에서, (B-3)의 경우에는 10°C 이하의 온도에서 상기 냉매에 대해 상용성이다(액체 상이 균질하다). 5°C 이하(B-2) 또는 10°C 이하(B-3)의 온도에서 상기 냉매에 대해 상용성을 나타내는 윤활유의 함유율은 전술한 바와 같이 3 내지 50 중량%의 범위 내에 있으며, 10 내지 15 중량%의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 윤활유가 3 내지 50 중량%의 함유율 전범위에서 상기 냉매에 대해 상용성인 것이 보다 바람직하다. 상기 상용성을 나타내는 온도, 즉 저온측 상 분리 온도가 5°C(B-2) 또는 10°C(B-3)를 초과하면, 냉동기를 운행시키는 동안 상 분리가 일어날 우려가 있다. 냉동기의 운행중에 상 분리가 일어나면, 장치의 수명 및 효율이 매우 불리한 영향을 받게 된다. 예를 들어, 냉매 및 윤활유의 상 분리가 압축기 부분에서 일어나면, 가동부의 윤활성이 불량해지고 소부가 발생함에 따라 장치의 수명이 현저하게 단축된다. 증발기내에서 상 분리가 일어나면, 윤활유의 점도가 높아짐에 따라 열 교환기의 효율이 저하된다.

이러한 이유들로 인해, 상기 저온측 상 분리 영역의 최고 온도는 (B-2)에서 5°C 이하이고 (B-3)에서 10°C 이하이어야 한다. 최고 온도가 (B-2)에서 3°C 이하이고 (B-3)에서 8°C 이하인 것이 바람직하고; (B-2)에서 0°C 이하이고 (B-3)에서 5°C 이하인 것이 더욱 바람직하며; (B-2)에서 -2°C 이하이고 (B-3)에서 2°C 이하인 것이 가장 바람직하다.

상기 (B-2) 및 (B-3)에서 기저유의 성분 (b)로는, 냉동기용 윤활유(B-1)에서 기저유의 주성분에 대해 전술한 바와 동일한 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체가 사용된다. 이러한 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체는 40°C에서 3 내지 2,000mm²/초, 바람직하게는 3 내지 500mm²/초, 더욱 바람직하게는 3 내지 300mm²/초, 가장 바람직하게는 5 내지 200mm²/초의 동점도를 갖는다.

본 발명의 제 2 양태의 냉동기용 윤활유에서, 기저유는 7 내지 200mm²/초를 갖는 것이 바람직하고, 8 내지 150mm²/초의 동점도를 갖는 것이 더욱 바람직하며, 또한 40 이하의 점도 지수를 갖는 것이 바람직하고, 50 내지 130의 점도 지수를 갖는 것이 더욱 바람직하며, 60 내지 120의 점도 지수를 갖는 것이 가장 바람직하다.

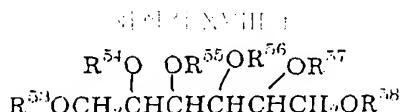
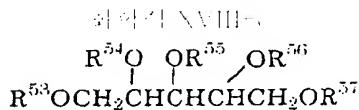
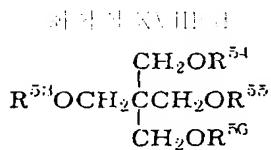
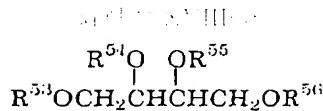
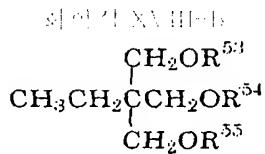
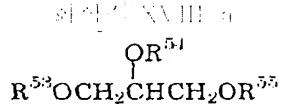
본 발명의 제 1 양태 및 제 2 양태의 냉동기용 윤활유들은 산 포착제, 극압제, 유성제 및 산화방지제를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

산 포착제의 예로는 글리시딜 에테르 기 함유 화합물, 지방산의 에폭시화된 모노에스테르, 에폭시화된 유지 및 에폭시사이클로알킬 기 함유 화합물을 들 수 있다. 극압제의 예로는 모노설파이드, 폴리설파이드, 설클로사이드, 설폰, 티오설피네이트, 가황화 유지, 티오카보네이트, 티오펜, 티아졸 및 메탄설피온산의 에스테르와 같은 유기 황 화합물계 극압제; 인산의 모노에스테르, 인산의 디에스테르 및 인산의 트리에스테르(예를 들어, 트리크래실 포스페이트)와 같은 인산 에스테르계 극압제; 아인산의 모노에스테르, 아인산의 디에스테르 및 아인산의 트리에스테르와 같은 아인산 에스테르계 극압제; 티오인산의 트리에스테르와 같은 티오인산 에스테르계 극압제; 고급 지방산계 극압제; 하이드록시아릴 지방산계 극압제; 다가 알코올의 에스테르 및 아크릴산의 에스테르와 같은 에스테르계 극압제; 염소화 탄화수소 및 카복실산의 염소화 유도체와 같은 유기 염소 화합물계 극압제; 불소화 지방족 카복실산, 불소화 에틸렌 수지, 불소화 알킬폴리실록산 및 불소화 흑연과 같은 유기 불소 화합물계 극압제; 고급 알코올과 같은 알코올계 극압제; 나프텐산남과 같은 나프텐산 염계 극압제; 지방산의 납 염과 같은 지방산 염계 극압제; 디알킬디티오인산아연과 같은 티오인산 염계 극압제; 티오카밤산 염계 극압제; 및 유기물리

브덴 화합물, 유기주석 화합물, 유기게르마늄 화합물 및 봉산의 에스테르와 같은 금속 화합물계 극압제를 들 수 있다. 산화방지제의 예로는 2,6-디-3급-부틸-p-크레졸과 같은 페놀계 산화방지제 및 α -나프탈아민과 같은 아민계 산화방지제를 들 수 있다.

유성제의 바람직한 예에는 (x) 3 내지 6가 지방족 다가 알코올을 에테르화시켜 수득된 화합물 및 (y) 3 내지 6가 지방족 다가 알코올의 2분자 축합물 또는 3분자 축합물을 에테르화시켜 수득된 화합물이 포함된다.

상기 성분 (x) 및 성분 (y)에 대해서 아래에 설명한다. 성분 (x)의 3 내지 6가 지방족 다가 알코올을 에테르화시켜 수득된 화합물로는, 하기 화학식 XVIII-a 내지 화학식 XVIII-f의 화합물들이 바람직하다:



상기 식들에서,

R^{53} 내지 R^{58} 은 각각 수소 원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 18개의 적쇄 또는 분지쇄 알킬 기, 아릴 기 또는 아르알킬 기이거나, 또는 각각 일반식 $-(R^aO)_x-R^b$ 의 글리콜 에테르 잔기일 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

R^a 는 탄소수 2 내지 6개의 알킬렌 기이고;

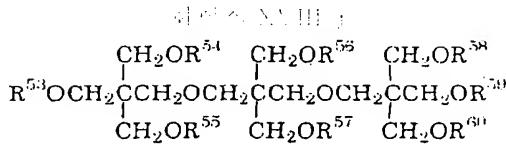
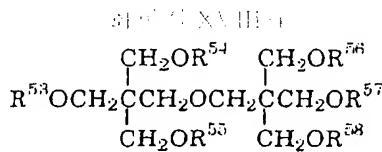
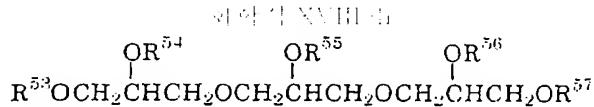
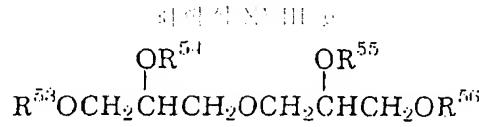
R^b 는 탄소수 1 내지 20개의 알킬 기, 아릴 기 또는 아르알킬 기이고;

x 는 1 내지 10의 정수이다.

3 내지 6가 지방족 다가 알코올의 예로는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 아라비톨, 소르비톨 및 만니톨을 들 수 있다. 상기 화학식 XVIII-a 내지 XVIII-f의 화합물에서, R^{53} 내지 R^{58} 로 나타내는 기의 예로는 메틸 기,

에틸 기, n-프로필기, 이소프로필기, 각종 부틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 각종 헵틸기, 각종 옥틸기, 각종 노닐기, 각종 데실기, 각종 윤데실기, 각종 도데실기, 각종 트리데실기, 각종 테트라데실기, 각종 펜타데실기, 각종 헥사데실기, 각종 헵타데실기, 각종 옥타데실기, 페닐기 및 벤질기를 들 수 있다. R⁵³ 내지 R⁵⁸은 또한 각각 수소 원자일 수 있으며, 이 경우 상기 화합물은 부분 에테르이다.

성분 (y)의 3 내지 6가 지방족 다가 알코올의 2분자 축합물을 또는 3분자 축합물을 에테르화시켜 수득된 화합물에 대해서는, 예를 들어 상기 화학식 XVIII-a에 상응하는 알코올을 에테르화시키면 하기 화학식 XVIII-g 및 하기 화학식 XVIII-h의 화합물이 수득되고, 상기 화학식 XVIII-d에 상응하는 알코올을 에테르화시키면 하기 화학식 XVIII-i 및 하기 화학식 XVIII-j의 화합물이 수득된다:



상기 식들에서,

R⁵³ 내지 R⁶⁰은 각각 상기 화학식 XVIII-a 내지 화학식 XVIII-f의 화합물에서 치환기 R⁵³ 내지 R⁵⁸에 대해서 정의한 바와 같고, 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

3 내지 6가 지방족 다가 알코올의 2분자 축합물 또는 3분자 축합물의 예로는 디글리세롤, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 디소르비톨, 트리글리세롤, 트리트리메틸올프로판, 트리펜타에리트리톨 및 트리소르비톨을 들 수 있다.

상기 화학식 XVIII-a 내지 화학식 XVIII-j의 성분 (x) 및 (y)의 예로는 글리세롤의 트리헥실 에테르, 글리세롤의 디메틸 옥틸 트리에테르, 글리세롤의 디(메틸옥시이소프로필렌)도데실 트리에테르, 글리세롤의 디페닐 옥틸 트리에테르, 글리세롤의 디(페닐옥시이소프로필렌)도데실 트리에테르, 트리메틸올프로판의 트리헥실 에테르, 트리메틸올프로판의 디메틸 옥틸 트리에테르, 트리메틸올프로판의 디(메틸옥시이소프로필렌)도데실 트리에테르, 펜타에리트리톨의 테트라헥실 에테르, 펜타에리트리톨의 트리메틸 옥틸 테트라에테르, 펜타에리트리톨의 트리(메틸옥시이소프로필렌)도데실 테트라에테르, 소르비톨의 헥사프로필 에테르, 소르비톨의 테트라메틸 옥틸 펜타에테르, 소르비톨의 헥사(메틸옥시이소프로필렌)에테르, 디글리세롤의 테트라부틸 에테르, 디글리세롤의 디메틸 디옥틸 테트라에테르, 디글리세롤의 트리(메틸옥시이소프로필렌)도데실 테트라에테르, 트리글리세롤의 펜타에틸 에테르, 트리글리세롤의 트리메틸 디옥틸 펜타에테르, 트리글리세롤의 테트라(메틸옥시이소프로필) 테실 펜타에테르, 디트리메틸올프로판의 테트라부틸 에테르, 디트리메틸올프로판의 디메틸 디옥틸 테트라에테르, 디트리메틸올프로판의 트리(메틸옥시이소프로필렌)도데실 테트라에테르, 트리트리메틸올프로판의 펜타에틸 에테르, 트리트리메틸올프로판의 트리메틸 디옥틸 펜타에테르, 트리트리메틸올프로판의 테트라(메틸옥시이소프로필렌) 테실 펜타에테르, 디펜타에리트리톨의 헥사프로필 에테르, 디펜타에리트리톨의 펜타메틸 옥틸 헥사에테르, 디펜타에리트리톨의 헥사(메틸옥시이소프로필렌)에테르, 트리펜타에리트리톨의 옥타프로필 에테르, 트리펜타에리트리톨의 펜타메틸 옥틸 헥사에테르, 트리펜타에리트리톨의 헥사(메틸옥시이소프로필렌)에테르, 디소르비톨의 옥타메틸 디옥틸 대카에테르 및 디소르비톨의 대카(메틸옥시이소프로필렌)에테르를 들 수 있다. 이들 화합물중에서, 글리세롤의 디

페닐 옥틸 트리에테르, 트리메틸올프로판의 디(메틸옥시이소프로필렌) 도데실 트리에테르, 펜타에리트리톨의 테트라헥실에테르, 소로비톨의 헥사프로필 에테르, 디글리세롤의 디메틸 디옥틸 테트라아이소프로필렌) 데실 펜타에테르, 펜타에리트리톨의 헥사프로필 에테르 및 트리펜타에리트리톨의 펜타메틸 옥틸 헥사에테르가 바람직하다.

40°C에서 성분(x) 및 (y)의 동점도는 5 내지 200mm²/초, 바람직하게는 10 내지 100mm²/초이다. 동점도가 5mm²/초보다 작으면, 윤활성을 개선시키는 효과 및 모세관의 페색을 방지하는 효과가 적다. 동점도가 200mm²/초를 초과하면, 상기 냉매에 대한 상용성이 감소하기 때문에(즉, 상 분리 온도가 상승하기 때문에) 바람직하지 않다. 본 발명의 냉동기용 윤활유 조성물에서, 상기 성분(x) 및 (y)는 단독으로 사용되거나 2종 이상이 조합되어 사용될 수 있다. 성분(x) 및 (y)의 배합량은 조성물 총량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%의 범위인 것이 바람직하다. 상기 배합량이 0.1 중량% 미만이면, 본 발명의 목적이 충분히 달성되지 않는다. 상기 배합량이 30 중량%를 초과하면, 배합량에 비례하여 효과가 나타나지 않을 뿐만 아니라 기저 유에 대한 용해성이 저하되는 경우가 있다. 상기 배합량은 0.1 내지 15 중량%인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 내지 10 중량%인 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 냉동기용 윤활유는 경우에 따라 윤활유에 대해 통상적으로 사용되는 기타 첨가제들, 예를 들어 금속 불활성화제, 소포제, 청정 분산제, 점도 지수 개선제, 내마모성 첨가제, 방청제, 부식방지제 및 유동점 강하제를 추가로 포함할 수 있다.

금속 불활성화제의 예에는 벤조드리아졸 유도체가 포함된다. 소포제의 예에는 디메틸폴리실록산 및 폴리메타크릴레이트와 같은 실리콘 오일이 포함된다. 청정 분산제의 예에는 설포네이트, 페네이트 및 숙신이미드가 포함된다. 점도 지수 개선제의 예에는 폴리메타크릴레이트, 폴리이소부틸렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 수소화 스티렌-디엔 공중합체가 포함된다.

본 발명의 냉동기용 작동유체 조성물은 (A) 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매 및 (B) 전술한 본 발명의 냉동기용 윤활유를 포함한다.

염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매의 예에는 디플루오로메탄(R32)이 포함된다. 성분(A) 및 (B)의 함유율은 성분(A) 대 성분(B)의 중량비가 일반적으로 5:95 내지 99:1의 범위, 바람직하게는 10:90 내지 99:1의 범위이도록 선택된다. 냉매의 양이 상기 범위에 비해 적으면, 냉동 능력이 저하된다. 냉매의 양이 상기 범위를 초과하면, 윤활성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 냉동기용 윤활유는 각종 냉동기에 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 냉동기용 윤활유는 압축형 냉동기의 압축식 냉동 사이클에 유리하게 적용된다. 예를 들어, 본 발명의 윤활유는 일본 특허원 공개공보 제 92-183788 호, 제 96-259975 호, 제 96-240362 호, 제 96-253779 호, 제 96-240352 호, 제 93-17792 호, 제 96-226717 호 및 제 96-231972 호에 개시된 냉동기들에 유리하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 윤활유가 도 1 내지 3에 도시된 냉동 사이클과 같이 오일 분리기 및/또는 고온 가스 라인을 갖는 압축식 냉동 사이클에 적용되는 경우 이로운 효과가 나타날 수 있다.

도 1은 오일 분리기 및 고온 가스 라인을 갖는 "압축기-응축기-팽창 밸브-증발기" 시스템의 압축식 냉동 사이클의 일례를 나타내는 공정도이다. 도 2는 오일 분리기를 갖는 "압축기-응축기-팽창 밸브-증발기" 시스템의 압축식 냉동 사이클의 일례를 나타내는 공정도이다. 도 3은 고온 가스 라인을 갖는 "압축기-응축기-팽창 밸브-증발기" 시스템의 압축식 냉동 사이클의 일례를 나타내는 공정도이다. 이들 도면에서, 부호 1은 압축기를, 부호 2는 응축기를, 부호 3은 팽창 밸브를, 부호 4는 증발기를, 부호 5는 오일 분리기를, 부호 6은 고온 가스 라인을, 부호 7은 고온 가스 라인용 밸브를 가리킨다. 일반적으로, 압축식 냉동 사이클은 도 4에 도시된 바와 같이 압축기, 응축기, 팽창 밸브 및 증발기를 포함한다. 냉동기용 윤활유로는, 냉동기에 사용된 냉매에 대해 우수한 상용성을 나타내는 윤활유가 사용된다. 그러나, 상기 냉동 사이클에서 상기 성분(A)를 주성분으로 포함하는 냉매를 사용하면서 냉동기를 통상적인 냉동기유를 사용하여 윤활시키면, 내마모성이 불충분하게 되고 안정성이 부족하여 장기간 동안 안정하게 운행시킬 수 없다. 특히, 전기 냉장고 및 소형 에어 컨디셔너와 같은 냉동기의 냉동 사이클에서 모세관을 팽창 밸브로 사용하는 경우에는 이러한 경향이 더욱 현저하게 나타난다. 본 발명의 윤활유는 심지어 오일 분리기 및/또는 고온 가스 라인을 갖는 압축식 냉동 사이클을 상기 성분(A)를 주성분으로 포함하는 냉매를 사용하여 운행시키는 경우에도 냉동기용 윤활유 조성물로서 효과적으로 사용될 수 있다.

본 발명의 냉동기용 작동유체 조성물은 상기 성분(A)와 성분(B) 사이에서 매우 우수한 상용성을 나타낸다. 저온측 상 분리 영역의 최고 온도는 5°C 이하이고, 더욱 바람직하게는 3°C 이하이며, 더더욱 바람직하게는 0°C 이하이고, 가장 바람직하게는 -2°C 이하이다.

본 발명의 작동유체 조성물을 저온측 상 분리 영역의 최고 온도가 낮기 때문에 냉동기를 운행시키는 동안 저온측에서 상 분리가 일어나지 않으며, 냉동기를 안정하게 운행시킬 수 있다.

하기 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명은 하기 실시예로 제한되지 않는다.

실시예

기저유의 동점도 및 점도 지수, 및 윤활유의 모든 특성은 하기 방법에 따라 평가하였다.

<기저유>

(1) 동점도

동점도는 일본 산업 규격(JIS) K2283-1983의 방법에 따라 40°C 및 100°C에서 유리 모세관식 점도측정계를 사용하여 측정하였다.

<윤활유>

(2) 동점도

동점도는 JIS K2283-1983의 방법에 따라 40°C에서 유리 모세관식 점도측정계를 사용하여 측정하였다.

(3) 상용성 시험

소정량의 시료를 내압성 유리 앰풀에 넣었다. 이 유리 앰풀을 진공 배관 및 디플루오로메탄(R32) 냉매 배관에 연결하였다. 앰풀을 실온에서 진공 탈기시킨 후, 냉각시키고, 소정량의 디플루오로메탄(R32) 냉매를 앰풀에 넣었다. 그다음, 앰풀을 밀봉시켰다. 저온측에서의 상용성을 조사하기 위해, 상기 앰풀을 항온조중에서 실온으로부터 -50°C까지 서서히 냉각시키고, 상 분리가 개시되는 온도를 측정하였다. 상 분리 온도가 낮을수록, 저온측 특성이 더욱 바람직하다.

(4) 윤활성

밀폐식 팔렉스(Falex) 마찰시험기를 사용하여 ASTM D-3233 방법에 따라 소부의 하중을 구하였다. 본 시험의 조건은 다음과 같다: 윤활유의 양 300mL; 냉매 R32; 압력 0.8MPaG; 및 온도 50°C.

(5) 안정성(오토클레이브(autoclave) 시험)

200mL들이 내용적의 오토클레이브에, 40g의 시료 오일, 40g의 R32 냉매 가스, 및 구리, 알루미늄 및 철을 포함하는 금속 촉매를 넣고, 이 시스템중의 물의 양이 2,000백만분율(ppm)이 되도록 물을 첨가하였다. 오토클레이브를 밀폐시키고 175°C에서 21일간 유지시킨 후에, 윤활유 시료를 분석하였다.

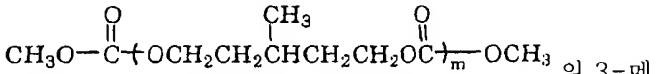
제조예 1

교반기, 온도계, 질소도입관 및 중류물 농축용 중류 헤드(head)가 장착된 1ℓ들이 용적의 4구 유리 플라스크에, 360.6g (4.0몰)의 디메틸 카보네이트, 268.8g(2.0몰)의 디프로필렌 글리콜, 및 촉매로서 28 중량%의 나트륨 메톡사이드의 메탄 올 용액 3.9g(0.02몰)을 넣고, 질소 가스를 50mL/분의 속도로 통과시키면서 생성된 혼합물을 오일 욕중에서 120°C에서 5 시간 동안 가열하였다. 메탄올이 더 이상 중류하지 않을 때, 가열을 중단하고 500mL의 톨루엔을 상기 혼합물에 첨가하였다. 수득된 생성물의 톨루엔 용액을 300mL의 순수한 물로 5회 반복하여 세척하였고, 이 세척 과정을 완료한 후에는 세척한 물이 알칼리성을 나타내지 않았다. 톨루엔을 회전 증발기를 사용하여 흡입기에 의한 감압하에 120°C에서 30분간 증류시킨 후, 진공 펌프에 의한 감압하에 133Pa에서 30분간 중류시켜 완전히 유거시킴으로써, 목적하는 화합물로서 일반식

$$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}(\text{OC}_3\text{H}_6)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_\text{m}^{\text{OCH}_3}$$
의 디프로필렌 글리콜의 폴리카보네이트(양쪽 쇄 말단에 메틸 기가 존재함) 295g을 수득하였다. 이 화합물을 PC-1로 지칭한다.

제조예 2

268.8g의 디프로필렌 글리콜 대신 236.3g(2.0몰)의 3-메틸-1,5-펜탄디올을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 1



에서 수행한 바와 동일한 절차에 따라 목적하는 화합물로서 일반식 $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 의 3-메틸-1,5-펜탄디올의 폴리카보네이트(양쪽 쇄 말단에 메틸 기가 존재함) 255g을 수득하였다. 이 화합물을 PC-2로 지칭한다.

하기 표 1에, 상기에서 수득된 PC-1 및 PC-2의 동점도 및 점도 지수를 PVE-1, PVE-2 및 PVE-3의 상응하는 데이터와 함께 나타내었다:

[표 1]

시료	40°C에서의 동점도(㎟/초)	100°C에서의 동점도(㎟/초)	점도 지수
PVE-1	70.33	8.20	85
PVE-2	33.74	5.21	76
PVE-3	70.71	8.51	88
PC-1	141.7	10.30	20
PC-2	88.47	11.15	113

주:

PVE-1: 공중합체[에틸 비닐 에테르/이소부틸 비닐 에테르(올비: 9/1)]

PVE-2: 공중합체[에틸 비닐 에테르/이소부틸 비닐 에테르(올비: 8/2)]

PVE-3: 폴리에틸 비닐 에테르

PC-1: 제조예 1에서 수득된 폴리카보네이트

PC-2: 제조예 2에서 수득된 폴리카보네이트

제조예 3

일본 특허원 공고공보 제 95-119430 호에 기술된 방법을 참고하여, 폴리옥시알킬렌 글리콜 유도체 MIPPO-1 및 MIPPO-2를 제조하였다.

MIPPO-1: 폴리[메톡시이소프로록시프로필렌 옥사이드](양쪽 쇄 말단에 메틸 기가 존재함).

MIPPO-2: 폴리[메톡시이소프로록시프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드] 공중합체(양쪽 쇄 말단에 메틸 기가 존재함).

하기 표 2에, 상기에서 수득된 MIPPO-1 및 MIPPO-2의 동점도 및 점도 지수를 POE-1, POE-2 및 POE-3의 상응하는 데이터와 함께 나타내었다:

[표 2]

시료	40°C에서의 동점도(㎟/초)	100°C에서의 동점도(㎟/초)	점도 지수
POE-1	67.90	8.27	98
POE-2	50.20	6.98	94
POE-3	31.40	5.23	95
MIPPO-1	130.50	20.05	177
MIPPO-2	68.70	12.62	186

주:

POE-1: 펜타에리트리톨 및 2-에틸헥산산/3,5,5-트리메틸헥산산(율비: 0.5/0.5)으로부터 수득된 완전 에스테르
 POE-2: 트리메틸올프로판 및 3,5,5-트리메틸헥산산으로부터 수득된 완전 에스테르
 POE-3: 펜타에리트리톨 및 2-에틸헥산산/2-메틸헥산산(율비: 0.5/0.5)으로부터 수득된 완전 에스테르
 MIPPO-1: 폴리[에톡시사이소프로포시프로필렌 옥사이드](양쪽 쇄 말단에 메틸 기가 존재함)
 MIPPO-2: 폴리[에톡시사이소프로포시프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드] 공중합체(양쪽 쇄 말단에 메틸 기가 존재함)

실시예 1 내지 5

하기 표 3에 나타낸 기저유(a) 및 기저유(b)를 하기 표 3에 나타낸 비율로 혼합하여 윤활유를 제조하고, 제조된 윤활유의 특성을 조사하였다. 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

비교예 1 내지 3

하기 표 3에 나타낸 폴리비닐 에테르 단독으로 구성된 윤활유의 특성을 조사하였다. 결과를 하기 표 3에 나타내었다:

[35. 3]

		실시예					비교예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
기저유 (a)	종류	PVE-1	PVE-1	PVE-2	PVE-3	PVE-3	PVE-1	PVE-1	PVE-2
	중량%	90	80	90	95	85	100	100	100
기저유 (b)	종류	PC-1	PC-2	PC-1	PC-1	PC-2	-	-	-
	중량%	10	20	10	5	15	-	-	-
40°C에서의 동점도 (mm/초)		75.09	73.57	38.18	73.04	73.08	70.33	33.74	70.71
상 분리 온도 (°C)	15 중량%	0	-4	-2	-3	-9	분리	23	10
	20 중량%	-8	-12	-16	-10	-18	분리	21	8
오토클레이브 시 험	윤활유 외관	양호							
	석출물	없음							
	금속 촉매	변화 없음							
윤활성 [소부 하중](N)		3550	3670	3210	3470	3500	3180	2890	3190

주:

상 분리 온도에서, 중량%는 하기 수학식 1로 나타낸다(하기 표들에서 동일하다):

[수학식 1]

$$\text{중량\%} = [\text{시료}/(\text{시료}+R32)] \times 100$$

실시예 6 내지 10

하기 표 4에 나타낸 기저유(a) 및 기저유(b)를 하기 표 4에 나타낸 비율로 혼합하여 윤활유를 제조하고, 제조된 윤활유의 특성을 조사하였다. 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

비교예 4 내지 6

하기 표 4에 나타낸 폴리에스테르 단독으로 구성된 윤활유의 특성을 조사하였다. 결과를 하기 표 4에 나타내었다:

[표 4]

		실시예					비교예		
		6	7	8	9	10	4	5	6
기저유 (a)	종류	POE-1	POE-1	POE-2	POE-3	POE-3	POE-1	POE-2	POE-3
	중량%	90	80	90	95	85	100	100	100
기저유 (b)	종류	PC-1	PC-2	PC-1	PC-1	PC-2	-	-	-
	중량%	10	20	10	5	15	-	-	-
40°C에서의 동점도 (mm/초)		72.7	71.5	55.1	35.5	36.1	67.9	50.2	31.4
상 분리 온도 (°C)	15 중량%	5	10	2	-5	-8	분리	분리	15
	20 중량%	-2	0	-8	-9	-15	분리	분리	12
오토클레이브 시험	윤활유 외관	양호	양호	양호	양호	양호	담황색	담황색	담황색
	석출물	없음							
	금속 촉매	변화 없음							
윤활성 [소부 하중](N)		3780	3880	3640	3600	3490	3690	3580	3720

[표 4]

하기 표 5에 나타낸 기저유(a) 및 기저유(b)를 하기 표 5에 나타낸 비율로 혼합하여 윤활유를 제조하고, 제조된 윤활유의 특성을 조사하였다. 결과를 하기 표 5에 나타내었다:

[표 5]

		실시예						
		11	12	13	14	15	16	17
기저유 (a)	종류	PVE-1	PVE-1	PVE-2	PVE-3	PVE-3	-	-
	중량%	80	70	90	95	85	-	-
기저유 (b)	종류	MIPPO-2	MIPPO-1	MIPPO-1	MIPPO-1	MIPPO-2	MIPPO-1	MIPPO-2
	중량%	20	30	10	5	15	100	100
40°C에서의 동점도 (mm/초)		70.0	83.96	37.95	72.28	70.40	130.5	68.7
상 분리 온도 (°C)	15 중량%	4	0	-34	-1	-32	-50>	-50>
	20 중량%	0	-3	-38	-4	-36	-50>	-50>
오토클레이브 시험	윤활유 외관	양호						
	석출물	없음						
	금속 촉매	변화 없음						
윤활성 [소부 하중](N)		3650	3910	3330	3760	3900	4220	3910

실시예 18 내지 22

하기 표 6에 나타낸 기저유(a) 및 기저유(b)를 하기 표 6에 나타낸 비율로 혼합하여 윤활유를 제조하고, 제조된 윤활유의 특성을 조사하였다. 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[표 6]

		실시예				
		18	19	20	21	22
기저유(a)	종류	POE-1	POE-1	POE-2	POE-3	POE-3
	중량%	90	80	90	90	80
기저유(b)	종류	MIPPO-1	MIPPO-2	MIPPO-1	MIPPO-1	MIPPO-2
	중량%	10	20	10	10	20
40°C에서의 동점도($\text{m}^{\circ}/\text{초}$)		72.20	68.06	54.76	35.50	36.30
상 분리 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	15 중량%	10	5	7	2	-1
	20 중량%	2	-3	0	-5	-12
오토클레이브 시험	윤활유 외관	양호	양호	양호	양호	양호
	석출율	없음	없음	없음	없음	없음
	금속 촉매	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음
윤활성[소부 하중](N)		3810	3930	3690	3880	4020

산업상 이용 가능성

본 발명의 냉동기용 윤활유는 염소 원자를 갖지 않는 탄소수 1개의 냉매, 특히 디플루오로메탄에 대해 우수한 상용성을 나타낸다.

본 발명의 냉동기용 윤활유 및 상기 냉매를 포함하는 본 발명의 냉동기용 작동유체 조성물은 우수한 내마모성, 윤활성 및 안정성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

도 1은 오일 분리기 및 고온 가스 라인을 갖는 "압축기-응축기-팽창 밸브-증발기" 시스템의 압축식 냉동 사이클의 일례를 나타내는 공정도이다.

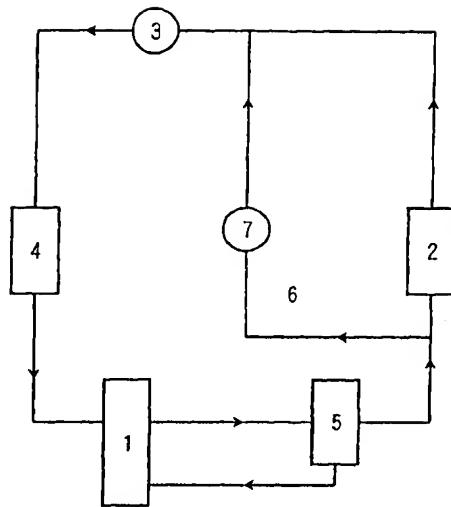
도 2는 오일 분리기를 갖는 "압축기-응축기-팽창 밸브-증발기" 시스템의 압축식 냉동 사이클의 일례를 나타내는 공정도이다.

도 3은 고온 가스 라인을 갖는 "압축기-응축기-팽창 밸브-증발기" 시스템의 압축식 냉동 사이클의 일례를 나타내는 공정도이다.

도 4는 통상의 "압축기-응축기-팽창 밸브-증발기" 시스템의 압축식 냉동 사이클의 일례를 나타내는 공정도이다.

상기 도면들에서, 부호 1은 압축기를, 부호 2는 응축기를, 부호 3은 팽창 밸브를, 부호 4는 증발기를, 부호 5는 오일 분리기를, 부호 6은 고온 가스 라인을, 부호 7은 고온 가스 라인용 밸브를 가리킨다.

도면 1



도면 2

